

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-106107

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 6/04	A	7199-3B		
6/06	Z	7199-3B		

審査請求 有 発明の数 1 (全 47 頁)

(21)出願番号 特願平4-95529  
(62)分割の表示 特願昭57-73297の分割  
(22)出願日 昭和57年(1982)4月30日

(31)優先権主張番号 2 5 9 2 6 6  
(32)優先日 1981年4月30日  
(33)優先権主張国 米国 (U S)  
(31)優先権主張番号 3 5 9 0 1 9  
(32)優先日 1982年3月19日  
(33)優先権主張国 米国 (U S)  
(31)優先権主張番号 3 5 9 0 2 0  
(32)優先日 1982年3月19日  
(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 591068908  
アライド・コーポレーション  
ALLIED CORPORATION  
アメリカ合衆国ニュージャージー州モーリス・カウンティ, モーリス・タウンシップ, コロンビア・ロード・アンド・パーク・アベニュー (番地なし)  
(72)発明者 シエルドン・カベツシュ  
アメリカ合衆国ニュージャージー州07981, ホイツバニー, ノース・ボンド・ロード 16  
(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三

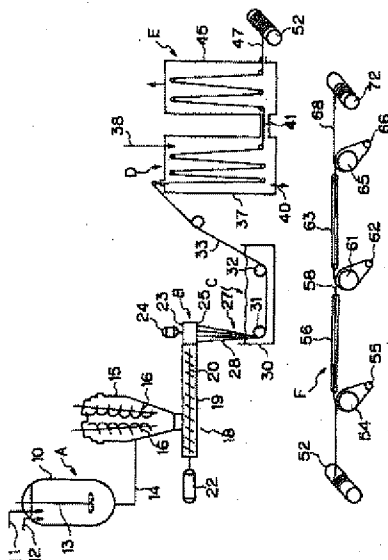
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオレフィンゲル繊維

(57)【要約】

【目的】 高強力及び高モジュラスを有するポリオレフィン繊維を製造するのに適したポリオレフィン繊維を提供する。

【構成】 重量平均分子量が少なくとも1,000,000の固体ポリエチレン及び重量平均分子量が750,000の固体ポリプロピレンより成る群から選択されるポリオレフィンが4乃至20重量%であり、高沸点炭化水素と相溶性でかつ常圧沸点が50℃未満の膨潤性溶剤が80乃至96重量%である、実質的に不定長のポリオレフィンゲル繊維。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が少なくとも500、000の固体ポリエチレン及び重量平均分子量が750、000の固体ポリプロピレンより成る群から選択されるポリオレフィンが4乃至20重量%であり、高沸点炭化水素と相容性でかつ常圧沸点が50℃未満の膨潤性溶剤が80乃至96重量%である、実質的に不定長のポリオレフィン繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高強力、高弾性率及び高靱性値を有する繊維又はフィルム等の結晶性熱可塑性物品及びゲル中間体を含むそれらの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】稀薄溶液からの成長により高強度、高弾性率のポリエチレン繊維を調製する方法は、米国特許第4,137,394号(メインヒューゼン(Meihuisen)他、1979年)及び米国特許出願セリアル番号第225,288(1981年1月15日出願)に記載されている。

【0003】高強度繊維の調製に関する別法は、ビー、スミス(P. Smith)、エー、ジェー、ペニングス(A. J. Pennings)、及び共同研究者の最近の各種刊行物に記載されている。スミス他のドイツ公開公報第3,004,699号(1980年8月21日)には、ポリエチレンを先ず揮発性溶剤に溶解し、該溶液を紡糸・冷却してゲルフィラメントを形成し、最後に該ゲルフィラメントに延伸及び乾燥を同時に施して所望の繊維を形成する方法が記載されている。

【0004】英国特許出願GB第2,051,667号(ビー、スミス及びビー、ジェー、レムストラ(P. J. Lemstra)、1981年1月21日)は、重合体溶液を紡糸し、重合体分子量に関連する延伸比にて、該使用延伸比でフィラメントの弾性率が少くとも20GPaとなるような延伸温度にてフィラメントを延伸する方法を開示している。該出願の指摘するところによれば、必要な高弾性率値を得るためにはポリエチレンの融点以下で延伸せねばならない。延伸温度は一般に高々135℃である。

【0005】カルブ(Kalb)及びペニングス、Polymer Bulletin第1巻第879-80頁(1979年) Polymer、第2584-90頁(1980年)並びにスモーク(Smook)他、Polymer Bull. 第2巻第775-83頁(1980年)は、ポリエチレンを非揮発性溶剤(パラフィン油)に溶解し、該溶液を室温まで冷却してゲルを形成する方法につき記載している。ゲルを片状に切断して押出機に供給し、紡糸してゲルフィラメントにする。該ゲルフィラメントをヘキサンで抽出してパラフィン油を除去して真空乾燥し、続いて延伸して所望の繊維を形成す

る。

【0006】スモーク他及びカルブ並びにペニングスの記載になる方法では、フィラメントは非均質、多孔性であって、連続延伸で不定長繊維を調製することは不可であった。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の諸工程からなる実質的に不定長の、即ち無限の熱可塑性成形物品(繊維又はフィルム等)の製造方法を包含する。

10 【0008】a) ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオキシメチレン、ポリブテン-1、ポリ(フッ化ビニリデン)及びポリ-4-メチルペンテン-1からなる群から選択される熱可塑性結晶性重合物を、第1濃度(第1溶剤単位重量当りの重合体重量による)で第1の非揮発性溶剤に溶解して溶液を形成し、その際前記熱可塑性重合物の重量平均分子量は $7 \times 10^4$ 乃至 $80 \times 10^4$ 、骨格原子であり、且つ、前記熱可塑性重合物の第1温度に於ける前記第1溶剤への溶解度は少くとも前記の第1濃度であること、

20 b) 前記溶液を孔を通して押出し、その際前記溶液は孔の上流にて前記第1温度以上の温度にあり、且つ、孔の上・下流共実質的に第1濃度であること、

c) 孔の下流の隣接部にて該溶液を、ゴム状ゲル形成温度以下の第2温度に冷却し、実質的に不定長の第1溶剤含有ゲルを形成すること、

d) 第1溶剤含有ゲルを第2の揮発性溶剤で十分な接触時間抽出し、実質的に第1溶剤を含有せず且つ実質的に不定長の第2溶剤含有ゲルを形成すること、

30 e) 該第2溶剤含有ゲルを乾燥し、実質的に不定長で第1及び第2溶剤を含有せぬキセロゲル(xerogel)を形成すること、

f) (i) 第1溶剤含有ゲル、(ii) 第2溶剤含有ゲル、及び(iii) キセロゲルの少くとも1種を  
(i) ポリエチレンの場合には強力(tenacity)少くとも20g/デニール及び弾性率少くとも600g/デニールの達成に十分な、(ii) ポリプロピレンの場合には強力少くとも10g/デニール及び弾性率少くとも180g/デニールの達成に十分な、(iii) ポリオキシメチレン、ポリブテン-1、ポリ(フッ化ビニリデン)又はポリ(4-メチルペンテン-1)の場合には少くとも10:1の全延伸比にて延伸すること。

【0009】本発明は、重量平均分子量が少くとも500、000であり、強力が少くとも20g/デニール、引張り弾性率が少くとも500g/デニール、クリープ値5%以下(破断荷重の10%にて50日間23℃で測定の場合)、気孔率10%未満、融点が少くとも147℃である実質的に不定長のポリエチレン繊維も包含するものである。

50 【0010】本発明は、重量平均分子量が少くとも1、

000, 000であり、引張り弾性率が少くとも1600g/デニール、融点が少くとも147℃、破断伸びが5%以下である実質的に不定長のポリエチレン繊維も包含する。

【0011】本発明は、重量平均分子量が少くとも750, 000であり、強力が少くとも8g/デニール、引張り弾性率が少くとも160g/デニール、融点が少くとも168℃である実質的に不定長のポリプロピレン繊維も包含する。

【0012】本発明は、重量平均分子量が少くとも500, 000の固体ポリエチレン又は重量平均分子量が少くとも750, 000の固体ポリプロピレンを4乃至20重量%含有し、高沸点炭化水素と相溶性で常圧に於ける沸点が50℃未満の膨潤剤を80乃至96重量%含有する実質的に不定長のポリオレフィン繊維も包含する。

【0013】第1図は、本発明の実施例3-99に従って調製したポリエチレン繊維の強力値を、実施例に示す方法にて計算した値に対してプロットしたグラフである。数字は多重点を示す。

【0014】第2図は、本発明に従って調製したポリエチレン繊維の強力を、一定温度140℃での重合物濃度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

【0015】第3図は、本発明に従って調製したポリエチレン繊維の強力を一定重合物濃度4%での延伸温度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

【0016】第4図は、本発明に従って調製したポリエチレン繊維の強力を、引張りモジュラスに対してプロットしたグラフである。

【0017】第5図は、本発明の第一方法態様の概要図である。

【0018】第6図は、本発明の第二方法態様の概要図である。

【0019】第7図は、本発明の第三方法態様の概要図である。

【0020】高強度、高モジュラス、高靱性、高度の寸法安定性及び加水分解安定性及び長期荷重下での高度の耐クリープ性の耐荷重性エレメントを必要とする用途は多岐にわたる。

【0021】例えば、大型タンカーを荷揚げ卸しステーションに固定するために用いられる係留ロープ及び深海掘削プラットフォームを水面下の錨に係留するために用いられるケーブル等の海洋ロープ及びケーブルは、現在海水による加水分解又は腐食攻撃を受け易いナイロン、ポリエステル、アラミド(aramids)及び鋼等の材料でできている。従って斯かる係留ロープ及びケーブルは相当な安全係数をみて製作され且つ頻繁に交換されている。重量が非常に大となること及び頻繁に交換せねばならぬことは、操作上及び経済的にかなりの負担となっている。

【0022】本発明の繊維及びフィルムは、高強度、卓越した高モジュラス及び優れた靱性を有し、寸法安定性及び加水分解安定性を有し且つ長期荷重下での耐クリープ性に富む。

【0023】本発明の方法に従って調製された本発明の繊維及びフィルムはこれらの諸性質を併せ有するもので、これまで達成できなかったことであり、従って全く新規且つ有用なる材料である。

【0024】本発明の繊維及びフィルムのその他の用途には圧力容器、ホース、動力伝達ベルト、スポーツ施設及び自動車部品、建物構築等に使用される熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー及びコンクリートの強化がある。

【0025】ドイツ国特許公開第3, 004, 699号、英国特許第2, 051, 667号及びその他の引用文献に記載のスミス、レムストラ及びベニングスの調製になる先行技術の繊維と比較すると、本発明の最強の繊維は融点が一層高く、強力は一層大で、モジュラスははるかに大なるものである。更には本発明の繊維は従来技術繊維よりも均質であり、気孔も少ない。

【0026】スミス他のドイツ国特許公開第3, 004, 699号と比較すると、本発明の方法は、乾燥と延伸の工程が分離可能であり、各工程を夫々最適条件下にて遂行できる点で調節可能性及び信頼性が一層優れている利点を有する。スミス及びレムストラはPolymer Bulletin第1巻第733-361頁(1979年)にて、延伸温度が143℃以下であると強力又はモジュラスと延伸比の関係は何等影響されないと説明している。以上から判るように、本発明の繊維の諸性質は他の因子を一定にして延伸温度を変更することにより部分的に調節可能である。

【0027】スムック他、Polymer Bulletin第2巻第775-83頁(1980年)及び前記のカルブ並びにベニングスの論文に記載の方法と比較したときの本発明の方法の利点は紡糸された中間のゲル繊維が均一の濃度を有し、この濃度が調製時の重合物溶液の濃度と同一なることである。この均一なることの利点は、本発明の繊維が連続延伸にて不定長のパッケージとなる事実にて説明される。更にはスムック他及びカルブ並びにベニングスが記載の乾燥ゲル繊維の気孔率が23-65%であるのに対し、本発明の中間キセロゲル繊維の気孔率は好ましいことに10容量%未満である。

【0028】本発明に使用される結晶性重合物は、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリ(メチルペンテン-1)等のポリオレフィン、或いはポリ(オキシメチレン)又はポリ(フッ化ビニリデン)等その他の重合物である。ポリエチレンの場合、好適な分子量(極限粘度による)は100万乃至1000万の範囲である。この分子量は重量平均鎖長 $3.6 \times 10^4$ 乃至 $3.6 \times 10^5$ 単量体単位或いは炭素数 $7 \times 10^4$ 乃至 $7.1 \times 10^5$

に相当する。その他のポリオレフィン及びポリ（ハロオレフィン）の骨格炭素鎖長も同様でなければならない。ポリ（オキシメチレン）等の重合物に関しては、全鎖長が同一の一般的範囲すなわち $7 \times 10^4$ 乃至 $7.1 \times 10^4$ 原子にあることが好ましいが、C-C-CとC-O-Cの結合角の違いのため若干調節されることもある。

【0029】使用ポリエチレンの重量平均分子量は少くとも500,000（61V）であり、好ましくは少くとも1,000,000（101V）、更に好ましくは2,000,000（161V）乃至8,000,000（421V）である。使用ポリプロピレンの重量平均分子量は少くとも750,000（51V）であり、好ましくは少くとも1,000,000（61V）更に好ましくは少くとも1,500,000（91V）であり、2,000,000（111V）乃至8,000,000（331V）が最適である。1V数はデカリン中135℃に於ける重合物の極限粘度を表わす。

【0030】第1溶剤は処理条件下で非揮発性でなければならない。これは、溶剤濃度を孔（ダイ）中及びその上流で実質的に一定に維持し、第1溶剤含有ゲル繊維又はフィルムは液体含量が不均一とならないようにするために必要なことである。第1溶剤の蒸気圧は175℃或いは第1温度で20kPa（1/5気圧）以下なることが好ましい。炭化水素重合物に対する好適第1溶剤は、所望の非揮発性を有し且つ該重合物に対し所望の溶解度を示す脂肪族及び芳香族炭化水素である。重合物は第1溶剤中に、比較的狭い範囲例えば2乃至15重量パーセントから選択される第1濃度で存在する。該濃度範囲は4乃至10重量パーセントなることが好ましく、5乃至8重量パーセントが更に好適である。但し一たん選択したならば、第2温度に冷却する前にダイ近傍その他の場所で濃度を変更してはならない。またこの濃度はある程度の時間（すなわち繊維又はフィルムの長さに対応する時間）にわたってほぼ一定に留る必要がある。

【0031】第1温度は、重合物が第1溶剤中に完全に溶解するように選択される。第1温度は溶液形成箇所とダイ表面の間の温度のうちの最低温度であり、第1濃度で溶剤中に存する重合物のゲル化温度よりも大でなければならない。パラフィン油中に5-15%濃度で存在するポリエチレンのゲル化温度は約100-130℃であり、従って好適第1温度は180℃乃至250℃であり、200-240℃なることが更に好ましい。温度はダイ表面の上流の各点で第1温度以上の各種温度となるが、重合物を分解させるような温度の高温は避けねばならない。完全溶解を確実にするためには、重合物の溶解度が第1濃度を越えるような第1温度が選択されるが、代表的には少くとも100%又はそれ以上である。第2温度は、重合物の溶解度が第1濃度よりはるかに小となるように選択される。第2温度に於ける第1溶剤中重合物の濃度は、第1濃度の1%以下なることが好ましい。

押し重合物溶液を第1温度から第2温度にする冷却は、重合物溶液中の重合物濃度と実質的に同一の重合物濃度のゲル繊維を形成するために十分急速なる速度でなされねばならない。押し重合物溶液を第1温度から第2温度に冷却する速度は少くとも50℃/分でなければならない。

【0032】第2温度への冷却時の部分的延伸は本発明から除外されるものではないが、この段階での全面的延伸は通常2:1を超えてはならず、1.5:1以下なることが好ましい。これら諸因子の結果として、第2温度に冷却することにより形成されるゲル繊維は、溶剤で高度に膨潤された連続の網状重合物からなる。このゲルは通常、顕微鏡的レベルでの重合物高密度域及び重合物低密度域を有するが、一般に固体重合物中に大（500mm以上）空隙域を有することはない。

【0033】円形断面（或いは長円形、Y型又はX型の孔等流れ方向に垂直な面内にその最小軸の8倍を超える主軸を有さぬその他の断面）の孔を用いる場合、両ゲル共ゲル繊維に、キセロゲルはキセロゲル繊維に熱可塑性物品は繊維になるであろう。孔の直径は限界的ではないが、代表的な孔の外径（或いはその他の主軸）は0.25mm乃至5mmである。流れ方向に於ける孔の長さは通常少くとも孔径（或いはその他の類似主軸）の10倍でなければならない、少くとも15倍であることが好ましく、更に好ましくは直径（或いはその他の類似主軸）の少くとも20倍である。

【0034】長方形断面の孔を用いる場合、両ゲル共ゲルフィルムに、キセロゲルはキセロゲルフィルムに、熱可塑性物品はフィルムになるであろう。孔の幅及び高さは限界的でないが、代表的孔は幅2.5mm乃至2mm（フィルム幅に対応して）、高さ0.25mm乃至5mm（フィルム厚みに対応して）である。

【0035】孔の深さ（流れ方向に於ける）は通常は孔の高さの少くとも10倍でなければならない、高さの少くとも15倍であることが好ましく、更に好ましくは高さの少くとも20倍である。

【0036】第2溶剤による抽出は、ゲル構造を著しく変化させることなく第2溶剤にてゲル中の第1溶剤を置換するように行なわれる。ゲルは若干膨潤又は収縮を起すが、重合物が実質的に溶解、凝固或いは沈澱せぬことが好ましい。

【0037】第1溶剤が炭化水素である場合の好適第2溶剤には、炭化水素、塩素化炭化水素、塩化フッ化炭化水素その他が包含され、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、塩化メチレン、四塩化炭素、三塩化三フッ化エタン（TCTFE）、ジエチルエーテル及びジオキサン等である。

【0038】最適第2溶剤は塩化メチレン（沸点39.8℃）及びTCTFE（沸点47.5℃）である。好適第2溶剤は、常圧沸点が80℃以下、更に好ましくは70

℃以下、最適には50℃以下の不燃・揮発性溶剤である。抽出条件は第1溶剤をゲル中全溶剤の1%未満にまで除去するものでなければならない。

【0039】諸条件の好適組合せは第1温度150℃乃至250℃、第2温度-40℃乃至40℃及び第1温度-第2温度間の冷却速度少くとも50℃/分である。重合物が超高分子量ポリエチレン等のポリオレフィンである際には、第1溶剤は炭化水素が好ましい。第1溶剤は実質的に非揮発性でなければならず、その一尺度は第1温度でのその蒸気圧が1/5気圧(20kpa)未満、更に好ましくは2kpa未満となることである。

【0040】第1及び第2溶剤の選択に際し、所望の主たる差異は前記の揮発性に関するものである。重合物の40℃に於ける第2溶剤への溶解度が、150℃に於ける第1溶剤への溶解度より小なることも好適である。

【0041】一たん第2溶剤含有ゲルが形成されると、第2溶剤を除去して実質的に完全な固体網状重合物を残すような条件で乾燥される。シリカゲルとの類比により得られる材料を本願では「キセロゲル」(“xerogel”)と称するが、これは湿ゲルの固体マトリックスに対応して液体をガス(例えば窒素又は空気等の不活性ガス)にて置換した固体マトリックスを意味する。「キセロゲル」なる用語は表面積、気孔率又は孔径の特定の型のものを意味するものでない。

【0042】本発明のキセロゲルを先行技術に従って調製した対応する乾燥ゲル繊維と比較すると、以下に述べる主たる構造差異がある。本発明の乾燥キセロゲルの気孔率は、カルプ及びベニングスの乾燥ゲル繊維の気孔率が約55容量%であり、スムーク他の乾燥ゲル繊維の気孔率が23-65容量%であるのに対し、好ましいことに10容量パーセント未満である。本発明のキセロゲル繊維の表面積(B. E. T法による)は、先行技術の方法にて調製した繊維のそれが28.8m<sup>2</sup>/gであるのに対し、1m<sup>2</sup>/g未満である。(以下の比較例1及び実施例2を参照されたい。)

本発明のキセロゲル繊維は、英国特許第2,051,667号及びドイツ国特許公開第3,004,699号の乾燥・未延伸繊維及びスミスとレムストラによる関連物品と対比しても新規である。この差異はスミス及びレムストラの未延伸繊維を75℃以下又は135℃以上にて延伸したとき有害な影響が現われることにより照明される。これに対し本発明のキセロゲル繊維を室温及び135℃以上で延伸すると有害と云うよりむしろ有益と云える効果を示す。(例えば以下の実施例540-542を参照されたい。)これらの差異の物理的本性はスミス及びレムストラの未延伸繊維に関する情報が欠けているため明らかでないが、本発明キセロゲル繊維の以下に述べる諸特性の1以上がスミス及びレムストラの未延伸繊維には欠けているためであると思われる。(1)広角X線回折にて測定した結晶配向関数が0.2未満、好まし

くは0.1未満であること。(2)微小孔の気孔率が10%未満、好ましくは3%未満であること。(3)広角X線回折にて測定した結晶化指数(crystallinity index、ビー、エッチ、ヘルマンズ(P. H. Hermans)及びアー、ワイディング(Arweidinger)、Macromol-Chem第44巻第24頁(1961年)を参照されたい。)が80%未満、好ましくは75%未満であること。

(4)三斜晶形態が検出不可量であること。(5)繊維の径を横切る球晶の大きさの部分偏差(fraction variation)が0.25未満であること。

【0043】ゲル繊維の延伸は、第2温度に冷却したあと、或いは抽出中又は抽出後に行なわれる。別法としてキセロゲル繊維の延伸、或いはゲル延伸とキセロゲル延伸の組合せも行なわれる。該延伸は一段又は二段以上にて行なわれる。第1段延伸は室温又は昇温下にて行なわれる。延伸を2段以上で行ない、最終段を120℃乃至160℃の温度で行なうことが好ましく、延伸を少くとも2段で行ない、最終段を135℃乃至150℃の温度で行なうことが最も好ましい。実施例、特に実施例3-99及び111-486は、延伸比が特定の繊維性質を得ることに如何に関係するかを説明するものである。

【0044】本発明にて製造されるポリエチレン繊維製品は、以下の諸性質を独得の組合せで有する繊維を含む点で新規な物品である。少くとも500g/デニール(好適には少くとも1000g/デニール、更に好適には少くとも1600g/デニール、最適には少くとも2000g/デニール)のモジュラス、少くとも20g/デニール(好適には少くとも30g/デニール、更に好適には少くとも40g/デニール)の強力、少くとも147℃(好適には少くとも149℃)の融点、10%以下(好ましくは6%以下)の気孔率及び破断荷重の10%を23℃で50日間かけて測定した際のクリープ値が5%以下(好適には3%以下)。繊維の破断時の伸びは高々7%であることが好ましい。更に該繊維は高度の靱性及び均一性を有する。これらの付加的諸性質は破断までの仕事(work to breakとして測定可能であり、少くとも7.5キガジュール/m<sup>2</sup>なることが好ましい。更には下記実施例3-99及び111-489に示すように、各種性質間の値の置き換えは、本発明の方法では、調節された方式で実施可能である。

【0045】本発明の新規プロピレン繊維も、これまでのプロピレン繊維では達成されなかった以下の諸性質を独得の組合せで含むものである。少くとも8g/デニール(好適には少くとも11g/デニール、更に好適には少くとも13g/デニール)の強力、少くとも160g/デニール(好適には少くとも200g/デニール)の引張りモジュラス、少くとも168℃(好適には少くとも170℃)の主融点及び10%未満(好適には5%以下)の気孔率。プロピレン繊維は破断時の伸びが20%

未満であることも好ましい。

【0046】更に本発明繊維の新規な類は、少くとも200g/デニール、好ましくは少くとも220g/デニールのモジュラスを有するポリプロピレン繊維である。

【0047】本発明の第1溶剤含有ゲル繊維、第2溶剤含有ゲル繊維及びキセロゲル繊維も、スムック他及びカルブ並びにベニングスが記載する若干類似の製品の容積気孔率が23-65%であるのに対し10%以下である点に於て、該文献記載の製品から区別される新規製造物品である。

【0048】特に第2ゲル繊維は、50℃未満の常圧沸点の溶剤を有する点で相当する先行技術の材料とは異なる。以下の実施例100-108に示すように、キセロゲル繊維の均一性及び円筒形状は、第2溶剤の沸点が低下するにつれて漸進的に改善される。実施例100-108（第111表を参照のこと）にも示したように繊維の強度は、同等の乾燥及び延伸条件下で、第2溶剤として三塩化三フッ化エタン（沸点47、5℃）を用いたときの方がヘキサン（沸点68、7℃）を用いたときよりも高くなる。この最終繊維に於ける改善は、第2ゲル繊維中の第2溶剤の種類に直接帰せらるべきものである。斯かる第2溶剤として好適なものは、適性な沸点のハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン（二塩化メタン）及び三塩化三フッ化エタンであり、後者が最適である。

【0049】第5図は本発明の第1実施態様を概要形態で示すものであり、延伸工程Fは乾燥工程Eに続き、キセロゲル繊維に対し2段にて行なわれる。第5図に第1混合槽10を示しているが、重量平均分子量少くとも500,000、好ましくは少くとも1,000,000のポリエチレン等超高分子量重合体11及びパラフィン油等の比較的非揮発性の第1溶剤12が該槽に供給される。第1混合槽10には攪拌機13が設置されている。重合体と第1溶剤の第1混合槽10内の滞留時間は、一部の溶解した重合体と一部の比較的細分割された重合体粒子を含有するスラリーの形成に十分なる時間であり、該スラリーは管14にて強力混合槽15へ取出される。強力混合槽15にはらせん状の攪拌ブレード16が設置されている。強力混合槽内での滞留時間及び攪拌速度は、スラリーを溶液にするために十分なるものである。強力混合槽15内の温度は、外部加熱、スラリー14の加熱、強力混合により発生した熱のいずれか、或いは前記熱の組合せのため、重合体が所望濃度（一般に溶液重量の6乃至10%）にて溶剤に完全に溶解できるように十分なるものである。該溶液は強力混合槽15から押出し装置18に供給される。該押出し装置18はバレル19を有し、該バレル内部には重合体溶液を妥当な高圧及び調節された流速にてギアポンプ及びハウジング23に供給するため電動機22にて操作されるスクリュウ20がある。電動機24はギアポンプ23を駆動し、重合体溶液を熱い状態で紡糸口金25を経て押出すために付与

されている。紡糸口金25は、繊維を形成せんとする際には円形、X形、長円形又は紡糸口金面での主軸が比較的小なる各形状の孔を多数含みフィルムを形成せんとする際には長方形又は紡糸口金面での主軸が伸びたその他の形状の孔を多数含有する。混合槽15内、押出し装置18内及び紡糸口金25に於ける溶液温度は全て等しいか或いはゲル化温度（パラフィン油中のポリオレフィンの場合、約100-130℃）を上回るように選択された第1温度（例えば200℃）を上回るものでなければならない。該温度は、混合槽15から押出し装置18、紡糸口金25にわたって異なるものであっても（例えば220℃、210℃、200℃）、一定（例えば220℃）であってもよい。しかしながら、溶液中の重合体濃度は全点で実質的に同一でなければならない。孔数、従って形成される繊維の数は限界的ではないが、便宜的な孔数は16、120又は240である。

【0050】重合体溶液は紡糸口金25から空隙即ちエアギャップ（air gap）27を通過する。該空隙27は場合により閉じられて窒素等の不活性ガスが充填されており、場合によっては冷却促進のためガスが流される。第1溶剤を含有する複数のゲル繊維は空隙27を経て急冷浴30に入り、空隙27内及び急冷浴30内の双方にて、第1溶剤中の重合体溶解度が比較的小となって大部分の重合体がゲル質として沈澱するような第2温度まで冷却される。空隙内で若干延伸されてもよいが、2:1未満なことが好ましく、延伸比ははるかに小さくなることが更に好適である。熱ゲル繊維が空隙27内で実質的に延伸されることは、最終繊維の諸性質に非常に有害であると思われる。

【0051】急冷浴30内の急冷液は水が好ましい。急冷液として第2溶剤も使用可能であるが、（急冷浴30は下記の溶剤抽出装置37と一体となってもよい。）若干実験した結果では、斯る修正方法は繊維性質を損じることが判明している。

【0052】急冷浴30内のローラー31及び32は、急冷浴を経て繊維を送るよう作動するが、ほとんど又は全く延伸を伴わずに作動することが好ましい。ローラー31と32を横切る際に若干延伸される場合には、繊維から第1溶剤の1部がにじみ出て急冷浴30の頂層として捕集される。冷第1ゲル繊維33は急冷浴から溶剤抽出装置37に向い、そこで三塩化三フッ化エタン等比較的低沸点の第2溶剤が管38より供給される。管40へでてゆく溶剤は第2溶剤及び冷ゲル繊維33に伴って運ばれてきた実質的に全ての第1溶剤を含有し、該第1溶剤は第2溶剤中に溶解又は分散する。斯くて溶剤抽出装置37からでてゆく第2ゲル繊維41は実質的に第2溶剤のみを含有し、第1溶剤は相対的に極く僅かでしかない。第2ゲル繊維41は第1ゲル繊維より若干収縮していることもあるが、その他の点では実質的に同一の重合体形態を有する。

【0053】第2溶剤は乾燥装置45内で蒸発して実質的に未延伸のキセロゲル繊維47が形成され、該繊維はスプール52上に巻取られる。

【0054】延伸ラインをスプール52の巻取可能速度より遅い速度で操作せんとする場合には、繊維はスプール52又は斯かるスプールの複数から、駆動供給ロール54及び遊びロール55上を経て第1加熱管56に供給される。該管56は長方形、円形又はその他の適当な形状である。管56はその内温が120℃乃至140℃となるように十分に加熱される。繊維は、部分延伸繊維となるように、比較的高い延伸比（例えば10：1）にて延伸され、駆動ロール61及び遊びロール62により巻取られる。該繊維は、ロール61及び遊びロール62から、例えば130-160℃等若干高温となるように加熱された第2加熱管63に引き取られ、次に駆動巻取りロール65及び遊びロール66にて巻取られる。該ロールは、加熱管63内の延伸比が所望比例えば2.5：1となるのに十分な速度で操作される。この第1実施態様にて製造された2回延伸繊維68はスプール72上に巻取られる。

【0055】本発明の方法の6工程を参照すると、溶液形成工程Aは混合器13及び15内で行なわれることが了解できる。押出し工程Bは装置18及び23にて、特に紡糸口金25を通して行なわれる。冷却工程Cは空隙27及び急冷浴30内で行なわれる。抽出工程Dは溶剤抽出装置37にて行なわれる。乾燥工程Eは乾燥装置45にて行なわれる。延伸工程Fは要素52-72、特に加熱管56及び63内で行なわれる。しかしながら、糸のその他の各種部分もある程度の延伸を行ない、温度が加熱管56及び63の温度より実質的に低い場合ですら

【0056】本発明の第2実施態様の概要形態を第6図にて説明する。第2実施態様の溶液形成及び押出し工程のA及びBは、第5図に示した第1態様のそれらと実質的に同一である。すなわち、重合物及び第1溶剤を第1混合槽10内で混合し、管14内のスラリーとして強力混合装置15に導く。該混合装置は重合物の第1溶剤熱溶液を形成するように作動する。押出し装置18により該溶液は圧力下でギアポンプ及びハウジング23を通過し、次に紡糸口金27内の複数の孔を通過する。熱第1ゲル繊維28は空隙27及び急冷浴30を通過して冷第1ゲル繊維33を形成する。

【0057】冷第1ゲル繊維33は加熱管57を経て駆動ロール54及び遊びロール55上に導かれる。加熱管57は、第5図に示す第1加熱管56よりも一般に長目である。加熱管57の長さは一般に、第5図の第1実施態様の巻取りスプール52及び加熱管56間のキセロゲ

ル繊維（47）の速度よりも高速となる、第6図の第2実施態様の繊維33の速度を補償するものである。繊維33は、加熱管57を経て駆動巻取りロール59及び遊びロール60により、比較的高延伸比（例えば10：1）となるように延伸される。延伸された第1ゲル繊維35は、抽出装置37に導かれる。

【0058】抽出装置37では第2溶剤によりゲル繊維から第1溶剤が抽出され、第2溶剤含有ゲル繊維42は乾燥装置45に導かれる。第2溶剤はそこでゲル繊維から蒸発され、延伸済みのキセロゲル繊維48はスプール52上に巻取られる。

【0059】次にスプール52上の繊維は、駆動供給ロール61及び遊びロール62にて巻取られ、130乃至160℃の比較的高温で作動する加熱管63を通過する。該繊維は、加熱管63内で所望、例えば2.5：1の延伸比となるに十分な速度で作動する駆動巻取りロール65及び遊びロール66により巻取られる。第2実施態様にて製造される2回延伸繊維は、次にスプール72上に巻取られる。

【0060】第6図の実施態様を第5図の実施態様と比較すると、延伸工程Fが2部分に分割されていること、加熱管57に導かれる第1部分は抽出（D）及び乾燥（E）前の第1ゲル繊維33に施されること、及び加熱管63に導かれる第2部分は乾燥（E）後のキセロゲル繊維48に施されることが了解されるであろう。

【0061】本発明の第3実施態様を第7図に示すが、溶液形成工程A、押出し工程B及び冷却工程Cは実質的に第5図の第1実施態様及び第6図の第2実施態様と同一である。すなわち、重合物及び第1溶剤を第1混合槽10内で混合し、管14内のスラリーとして、重合物の第1溶剤熱溶液を形成するように作動する、強力混合装置15に導くのである。押出し装置18により該溶液は圧力下でギアポンプ及びハウジング23を通過し、次に紡糸口金27内の複数の孔を通過する。熱第1ゲル繊維28は空隙27及び急冷浴30を通過して冷第1ゲル繊維33を形成する。

【0062】冷第1ゲル繊維33は駆動ロール54及び遊びロール55上を通り加熱管57に導かれる。加熱管57は一般に第5図の第1加熱管56により長目である。加熱管57の長さは、一般に、第5図の第1実施態様に於ける巻取りスプール52-加熱管56間のキセロゲル繊維（47）の速度よりも大となる第7図第3実施態様の繊維33の速度を補償するものである。第1ゲル繊維33は、加熱管57内での延伸比が所望例えば10：1となるように操作される駆動ロール61及び遊びロール62により巻取られる。

【0063】一回延伸の第1ゲル繊維35は、ロール61及び62から別様に加熱された管64に導かれ、駆動巻取りロール65及び遊びロール66により延伸される。駆動ロール65は、該繊維を加熱管64内で、所望

10

20

30

40

50

延伸比例えば2.5:1にて延伸する十分なる速さで操作される。加熱管64内の線速度は、ロール61及び62からやってくる1回延伸ゲル繊維の速度にあわせるため、比較的に高速度であり、従って第7図の第3実施態様に於ける加熱管64は、第6図の第2実施態様又は第5図の第1実施態様に於ける加熱管63よりも一般に長目になるであろう。加熱管57及び64での延伸中に第1溶剤が繊維からにじみでるが（各管の出口にて捕集される）、第1溶剤は十分に非揮発性であるので、これらの加熱管のいずれに於てもそう蒸発するわけではない。

【0064】2回延伸第1ゲル繊維は引き続き溶剤抽出装置37へ導かれ、そこで第2の揮発性溶剤が第1溶剤を繊維から抽出する。実質的に第2溶剤のみを含有する第2ゲル繊維は、次に乾燥装置45内で乾燥され、続いて2回延伸繊維70はスプール72上に巻取られる。

【0065】第7図の第3実施態様を第5図及び第6図の最初の2つの実施態様と比較すると、延伸工程(F)が第3実施態様では2段共冷却工程Cのあと、溶剤抽出工程Dの前でなされることが了解されるであろう。

【0066】本発明の方法を以下の実施例により更に説明する。最初の例ではスムック他及びカルブ並びにベニングスの論文の先行技術を説明する。

#### 【0067】比較例1

PTFEのカイ形攪拌機を備えたガラス容器に、線状ポリエチレン(Hercules UHMW1900として市販のもの、24IV、分子量約 $4 \times 10^6$ )5.0重量%、パラフィン油(J. T. Baker, セイボルト粘度345-355)94.5重量%及び酸化防止剤(商品名Iono1にて市販のもの)0.5重量%を充填した。

【0068】該容器を窒素圧下で密封し、攪拌しながら150℃に加熱した。次に容器及びその内容物をゆっくりとした攪拌状態に48時間維持した。この期間の終期に溶液を室温まで冷却した。冷却された溶液は2相に分離した。ポリエチレンを0.43重量%含有するどろどろした(mushy)液相及びポリエチレンを8.7重量%含有するゴム状ゲル相である。ゲル相を集めて片状に切断し、L/D 21/1のポリエチレン型スクリーを備えた2.5cm(1インチ)スターリング(Sterling)押出機に供給した。該押出機は10RPM、170℃にて操作され、入口径1cm、出口径1mm、長さ6cmの円錐状単孔紡糸ダイを備えていた。

【0069】押出機スクリーによるゲルの変形及び圧縮のため、パラフィン油がゲルから浸出した。押出機バレル内にたまったこの液は、押出機のホッパー側端部から大部分排出された。押出機の出口端部で、径約0.7mmのゲル繊維が1.6m/分の速度にて集められた。該ゲル繊維は2.4-3.8重量%のポリエチレンからなる。ゲル繊維の固形分含量は時間と共に実質的に変化した。

【0070】ヘキサンをを用いて押出ゲル繊維からパラフィン油を抽出し、真空中50℃にて該繊維を乾燥した。乾燥ゲル繊維の密度は $0.326 \text{ g/cm}^3$ であった。従ってポリエチレン成分の密度0.960に基いて計算すると、ゲル繊維には73.2容量パーセントの空隙がある。水銀ポロシオメーターを用いて気孔容積を測定すると $2.58 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。表面積のB. E. T 測定の結果は $28.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0071】該乾燥繊維を長さ1.5メートルの熱管内窒素雰囲気下で延伸した。繊維供給速度は2cm/分であった。管温は入口の100℃から次第に上昇し出口では150℃であった。

【0072】フィラメントは非均質であるため、30/1を超える延伸比で20分を超える期間にわたって延伸せんとしてもフィラメントが破断して持続できないことが判明した。

【0073】30/1の延伸比にて調製した繊維の性質は以下の通りである。

#### 【0074】

デニール	99
強 力	23 g/d (デニール)
モジュラス	980 g/d
破断時の伸び	3%
破断までの仕事	$6.5 \times 10^9 \text{ J/m}^2$

(6750インチ・ポンド/立方インチ)

次の実施例は本発明を説明するものである。

#### 【0075】実施例2

アトランチック リサーチ コーポレーション社(Atlantic Research Corporation)製のオイルジャケット付二重らせん混合機(ヘリコン、Helicone R)に、線状ポリエチレン(Hercules UHMW 1900、17IV及び分子量約 $2.5 \times 10^6$ )5.0重量%とパラフィン油(J. T. Baker, セイボルト粘度345-355)94.5重量%を充填した。充填物を窒素下20rpmで攪拌しながら2時間で200℃まで加熱した。200℃に到達後更に2時間攪拌を維持した。

【0076】ヘリコン混合機の底部排出開口部には径2mm長さ9.5mmの単孔毛管紡糸ダイが付属していた。紡糸ダイの温度は200℃に維持された。

【0077】混合機に加える圧力及び混合機ブレードの回転は、充填物が紡糸ダイを経て押出されるような値とした。押出された均一溶液フィラメントを、紡糸ダイの下33cm(13インチ)に位置する水浴に至る通路にて急冷しゲル状態にした。該ゲルフィラメントを4.5メートル/分の速度で直径15.2cm(6インチ)のポビン上に連続的に巻取った。

【0078】ゲル繊維のポビンを三塩化三フッ化エタン(フルオルカーボン113或いは「TCTFE」)に浸漬し、ゲルの液成分であるパラフィン油を本溶剤と置換



した。このゲル繊維をボビンから巻戻し、 $22-50^{\circ}\text{C}$ にてフルオルカーボン溶剤を蒸発させた。

【0079】乾燥繊維は $970 \pm 100$ デニールであった。密度勾配法による繊維の密度は $950 \text{ kg/m}^3$ であった。従ってポリエチレン成分の密度 $960 \text{ kg/m}^3$ に基づいて乾燥繊維の空隙容積%を計算すると1%であった。表面積のB. E. T. 測定値は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であった。

【0080】窒素シールした熱管内に乾燥繊維を $2 \text{ cm}/\text{分}$ で供給し、入口を $100^{\circ}\text{C}$ に出口を $140^{\circ}\text{C}$ に維持した。熱管内で3時間にわたり繊維を $45/1$ に連続延伸したが、繊維の破断は起らなかった。延伸繊維の性質は以下の通りである。

【0081】

デニール	22.5
強 力	37.6 g/d
モジュラス	1460 g/d
伸 び	4.1%

破断までの仕事  $12.9 \times 10^9 \text{ J/m}^3$

( $12.900 \text{ インチ・ポンド/立方インチ}$ )

実施例3-99

実施例2に記載の手順に従い、以下の材料及び方法のパラメータを変えて一連の繊維試料を調製した。

【0082】

- ポリエチレンIV (分子量)
- 重合物ゲル濃度
- 延伸温度
- 繊維のデニール
- 延伸比

得られた最終繊維の諸性質に関する実験結果を第1表に示す。重合物の極限粘度は、実施例3-49では24、実施例50-99では17であった。ゲル濃度は、実施例26-41では2%、実施例3-17では4%、実施例42-99では5%、実施例18-25では6%であった。

【0083】

【表1】

表 1

実施例	延伸温度 ℃	延伸比	デニール	強 力 g/d	モジュ ラス g/d	伸 び %	破断まで の仕事 GJ/m <sup>2</sup>
3	142	15.6	2.8	17.8	455.	6.7	9.4
4	145	15.5	2.8	18.6	480.	6.7	10.1
5	145	19.6	2.2	19.8	610.	5.2	8.1
6	145	13.0	3.4	13.7	350.	6.2	7.0
7	145	16.6	2.7	15.2	430.	5.7	6.6
8	144	23.9	1.8	23.2	730.	4.9	9.2
9	150	16.0	2.7	14.6	420.	5.0	5.8
10	150	27.3	1.6	21.6	840.	4.0	7.0
11	149	23.8	1.8	21.8	680.	4.6	8.0
12	150	27.8	1.6	22.6	730.	4.3	7.5
13	140	14.2	3.1	16.5	440.	5.3	7.1
14	140	22.0	2.0	21.7	640.	4.7	8.5
15	140	25.7	1.7	26.1	810.	4.7	10.2
16	140	3.4	5.6	11.2	224.	18.0	10.7
17	140	14.9	2.9	20.8	600.	5.6	10.0
18	145	19.5	11.7	16.4	480.	6.3	8.2
19	145	11.7	19.4	16.3	430.	6.1	7.7
20	145	22.3	10.2	24.1	660.	5.7	11.2
21	145	47.4	4.8	35.2	1230.	4.3	12.2
22	150	15.1	15.0	14.0	397.	6.5	6.5
23	150	56.4	4.0	28.2	830.	4.4	10.6
24	150	52.8	4.3	36.3	1090.	4.5	15.2

(11)

特開平5-106107

		19					20
25	150	12.8	17.8	19.1	440.	7.2	11.3
26	143	10.3	21.4	8.7	178.	7.0	4.8
27	146	1.8	120.0	2.1	22.	59.7	12.5
28	146	3.2	69.5	2.7	37.	40.5	11.2
29	145	28.0	7.9	16.0	542.	4.9	6.4
30	145	50.2	4.4	21.6	725.	4.0	7.4
31	145	30.7	7.2	22.7	812.	4.2	7.8
32	145	10.2	21.8	16.2	577.	5.6	8.7
33	145	22.3	9.9	15.3	763.	2.8	4.0
34	150	28.7	7.7	10.5	230.	8.4	7.4
35	150	12.1	18.3	12.6	332.	5.2	5.5
36	150	8.7	25.5	10.9	308.	5.9	5.5
37	150	17.4	12.7	14.1	471.	4.6	5.3
38	140	12.0	18.5	12.7	357.	7.3	8.1
39	140	21.5	10.3	16.1	619.	4.2	5.5
40	140	36.8	6.0	23.8	875.	4.1	7.8
41	140	59.7	3.7	26.2	1031.	3.6	7.0
42	145	13.4	25.0	12.9	344.	8.3	9.2
43	145	24.4	13.7	22.3	669.	5.9	11.4
44	145	25.2	13.3	23.2	792.	4.9	9.8
45	145	33.5	10.0	29.5	1005.	4.9	11.8
46	150	17.2	19.5	14.2	396.	5.6	6.8
47	150	16.0	21.0	15.7	417.	7.2	9.5
48	140	11.2	30.0	13.1	316.	8.3	9.6
49	140	21.0	16.0	23.0	608.	6.0	12.4

	21					22	
50	130	15.8	64.9	14.2	366.	6.0	6.8
51	130	44.5	23.1	30.8	1122.	4.4	10.8
52	130	24.3	42.4	26.8	880.	4.7	10.5
53	130	26.5	38.8	23.6	811.	4.2	7.9
54	140	11.0	93.3	14.5	303.	8.4	9.8
55	140	28.3	36.3	24.7	695.	4.8	9.4
56	140	43.4	23.7	30.3	905.	4.8	11.7
57	140	18.4	55.9	19.7	422.	6.6	10.3
58	150	15.7	65.5	12.8	337.	8.6	9.9
59	150	43.4	23.7	30.9	1210.	4.5	12.4
60	150	33.6	30.6	28.9	913.	4.8	11.7
61	150	54.4	18.9	30.2	1134.	3.7	10.9
62	150	13.6	71.1	10.4	272.	12.2	12.0
63	150	62.9	15.4	30.5	1008.	4.0	11.5
64	150	26.6	36.4	20.4	638.	7.0	13.0
65	150	36.1	26.8	32.0	1081.	5.3	13.4
66	150	52.0	18.6	34.0	1172.	4.1	12.6
67	150	73.3	13.2	35.3	1314.	3.8	12.3
68	140	14.6	66.1	13.9	257.	14.9	18.1
69	140	30.1	32.1	28.5	933.	4.5	11.4
70	140	45.6	21.2	35.9	1440.	3.9	8.8
71	140	43.0	22.5	37.6	1460.	4.1	12.8
72	140	32.2	30.1	33.1	1170.	4.3	12.0
73	140	57.3	16.9	39.6	1547.	3.8	13.4
74	130	16.3	59.4	21.6	556.	5.5	10.6

		<sup>23</sup>					<sup>24</sup>
75	130	20.6	47.0	25.6	752.	5.3	12.0
76	130	36.3	26.7	33.0	1144.	4.1	2.4
77	130	49.4	19.6	30.4	1284.	3.8	1.6
78	130	24.5	44.6	26.4	990.	4.5	9.7
79	130	28.6	38.2	27.1	975.	4.5	10.5
80	130	42.2	25.9	34.7	1200.	4.4	12.5
81	140	40.3	27.1	33.2	1260.	4.0	11.4
82	140	58.7	18.6	35.5	1400.	4.0	10.8
83	145	47.9	22.8	32.1	1460.	4.0	10.0
84	145	52.3	20.9	37.0	1500.	4.0	12.2
85	130	13.6	80.4	12.8	275.	8.0	8.7
86	130	30.0	36.4	24.8	768.	5.0	10.6
87	130	29.7	36.8	28.6	1005.	4.5	11.5
88	140	52.0	21.0	36.0	1436.	3.5	12.1
89	140	11.8	92.3	10.1	151.	18.5	18.3
90	140	35.3	31.0	29.8	1004.	4.5	10.3
91	140	23.4	46.8	26.6	730.	5.5	12.6
92	150	14.6	74.9	11.5	236.	11.0	11.2
93	150	35.7	30.6	27.4	876.	4.5	10.0
94	150	31.4	34.8	27.0	815.	5.0	10.7
95	150	37.8	28.9	29.8	950.	4.5	10.7
96	150	15.9	68.7	9.8	210.	10.0	8.2
97	150	30.2	36.2	24.6	799.	5.0	9.4
98	150	36.1	30.3	28.2	959.	4.5	10.0
99	150	64.7	16.9	32.1	1453.	3.5	8.6

繊維の諸性質と方法及び材料のパラメータとの関係を定 40 方程式は以下の通りであった。  
 めるため、多重線型回帰分析法により第1表のデータの  
 統計解析を行なった。繊維の強度に関して得られた回帰  
 【0084】強力、

## 【式1】

$$\begin{aligned}
 g/d = & -8.47 + 2.00 * SR + 0.49 * IV + \\
 & 0.0605 * C * SR \\
 & 0.00623 * T * SR - 0.0156 * IV * SR \\
 & - 0.00919 * SR * SR
 \end{aligned}$$

但しSRは延伸比

IVは重合物のデリカン中135℃に於ける極限粘度

(dl/g)

Cはゲル中の重合物濃度、重量%

Tは延伸温度℃

回帰統計値は以下の通りである。

【0085】

有意水準=99.9%

標準誤差見積=3.0g/d

強力の観測値と回帰方程式から計算した値の比較を第1図に示す。

【0086】第2図及び第3図は、二種の重要表面上での回帰方程式から計算された強力の等高線である。

【0087】実施例3-99の実験では、モジュラスと紡糸パラメータとの相関は一般に強力のそれと平行関係にあった。第4図は、繊維モジュラス対強力のプロットを示すものである。

【0088】データ、回帰方程式及び計算値と観測結果のプロットから、本発明の方法は所望の繊維性質を獲得するための実質的な調節を可能とすること及び先行技術の方法より調節可能性及び柔軟性に優れていることが理解されるであろう。

【0089】更には、これら実施例の繊維の多数に関し、強力及び/又はモジュラス値は先行技術の値より大である。ドイツ国特許公開第3,004,699号及び英国特許GB2,051,667号の先行技術方法では、調製された繊維全てについて強力が3.0GPa (35g/d)未満であり、モジュラスは100GPa

(1181g/d)であった。本発明の場合、実施例21, 67, 70, 73, 82, 84及び88の繊維はこの両水準を超えており、いずれか一方の性質がこの水準を超えているものは他の実施例にある。

【0090】ベニングス及び共同研究者の先行技術文献では、全ての繊維(非連続的に調製)につきモジュラスは121GPa (1372d/g)であった。本発明の場合、実施例70, 71, 73, 82, 83, 84, 88及び99の連続繊維がこの水準を超えた。

【0091】実施例71の繊維では、破断荷重の10%の長期荷重下23℃にてクリープ抵抗性を更に試験した。クリープは下記の通り定義される。

【0092】クリープ%=100×(A(s, t)-B(s))/B(s)

但しB(s)は荷重適用直後の試験部分の長さであり、A(s, t)は荷重S適用後の時間tに於ける試験部分の長さであり、A及びBは共に荷重の関数であり、Aは時間tの関数でもある。

【0093】比較のため、商業ナイロンタイヤコード(6デニール、強力9.6g/d)と米国特許出願セリアル番号第225,288号(1981年1月15日出願)に従って表面成長させその後で熱延伸して調製したポリエチレン繊維(10デニール、強力41.5g/d)のクリープ試験を同様に行なった。

【0094】試験結果を第11表に示す。

【0095】

## 【表2】

表 2

23℃に於けるクリープ抵抗

荷重：破断荷重の10%

クリープ %

荷重適用後 の時間、日	実施例71 の繊維	比較用のナイロ ンタイヤコード	表面成長及び 延伸したポリ エチレン
1	0.1	4.4	1.0
2	0.1	4.6	1.2
6	—	4.8	1.7
7	0.4	—	—
9	0.4	—	—
12	—	4.8	2.1
15	0.6	4.8	2.5
19	—	4.8	2.9
21	0.8	—	—
22	—	4.8	3.1
25	0.8	—	—
26	—	4.8	3.6
28	0.9	—	—
32	0.9	—	—
33	—	4.8	4.0
35	1.0	—	—
39	1.4	—	—
40	—	4.9	4.7
43	1.4	—	—
47	1.4	—	—
50	—	4.9	5.5
51	1.4	—	—
57	—	4.9	6.1
59	1.45	—	—

実施例71の繊維は、破断荷重の10%に等しい長期荷重下、23℃での50日間のクリープが1.4%であることが判る。比較用の商業ナイロンタイヤコード及び表面成長ポリエチレン繊維の同様な試験条件下でのクリープは5%であった。

【0096】実施例64、70及び71の繊維の融点及び気孔率を測定した。融点はデュボン990差動熱量計を用いて測定された。試料をアルゴン雰囲気中10℃/分の速度で加熱した。更には、実施例64、70及び7

1の繊維の調製出発原料のポリエチレン粉の融点を測定した。

【0097】繊維の気孔率は、密度勾配技術を用いてそれらの密度を測定し、同一出発ポリエチレン粉から調製した圧縮成形ブラックの密度と比較して決定した。(圧縮成形ブラックの密度は960 kg/m<sup>3</sup>であった。) 気孔率は以下のようにして計算した。

【0098】

## 【式2】

$$\text{気孔率}\% = \frac{960 - \text{繊維密度, kg/m}^3}{960}$$

結果は以下の通りであった。

\* \* 【0099】

試料	融点℃	繊維密度(kg/m <sup>3</sup> )	気孔率
ポリエチレン粉	138	---	—
実施例64の繊維	149	982	0
実施例70の繊維	149	976	0
実施例71の繊維	151	951	1

実施例64、70及び71の繊維が示す性質の個々の水準及び組合せ、すなわち少くとも30g/dの強力、1000g/dを超えるモジュラス、少くとも7.5GJ/m<sup>2</sup>の破断までの仕事及び50日間で3%未満のクリープ(23℃、破断荷重の10%にて)、少くとも147℃の融点及び10%未満の気孔率は今日まで達成されなかったと思われる。

【0100】以下の実施例では、繊維性質に及ぼす第2溶剤の影響について説明する。

【0101】実施例100-108

実施例2に記載のように繊維試料を調製したが、次の諸点を変更した。ヘリコン混合機の底部排出開口部を採用して重合溶液を先ずギアポンプに供給し、続いて単孔円錐形紡糸ダイに供給した。紡糸ダイの断面は、入口径の10mmから出口径の1mmまで7.5°の均一なテーパを付けた。ギアポンプ速度は、ダイへの重合溶液の供給速度が5.84cm<sup>3</sup>/分となるように設定した。押出された溶液フィラメントを、紡糸ダイの下部20cmに位置する水浴に通して急冷し、ゲル状態にした。ゲルフィラメントを7.3メートル/分の速度でホビン上に連続的に巻取った。

【0102】ゲル繊維のボビンを室温にて数種の相異なる溶剤に浸漬し、ゲルの液体成分であるパラフィン油を置換した。溶剤及びその沸点は次の通りである。

【0103】

溶 剤	沸点 ℃
ジエチルエーテル	34.5
n-ペンタン	36.1
塩化メチレン	39.8

三塩化三フッ化エタン	47.5
n-ヘキサン	68.7
四塩化炭素	76.8
n-ヘプタン	98.4
ジオキサン	101.4
トルエン	110.6

溶剤置換ゲル繊維を室温で空気乾燥した。ゲル繊維を乾燥すると各ケース共横寸法が実質的に収縮した。驚くべきことに、キセロゲル繊維の形状及び表面組織は、第2溶剤の沸点にほぼ比例して平滑な円筒形状から次第にそれることが観察された。すなわち、ジエチルエーテルから乾燥した繊維は実質的に円筒状であったのに対し、トルエンから乾燥した繊維の断面は「C」状であった。

【0104】第2溶剤としてTCTFEとn-ヘキサンを用いて調製したキセロゲル繊維を、各130℃にて繊維が破断するまで延伸比を少しずつ増加させて延伸し、更に比較した。得られた繊維の引張り性質の測定結果は第111表に示す通りである。

【0105】第2溶剤としてTCTFEを用いて調製したキセロゲル繊維は、延伸比49/1まで連続延伸可能であり、一方n-ヘキサンを用いて調製したキセロゲル繊維が連続延伸可能なのは延伸比33/1までである。TCTFE第2溶剤を用いて調製した延伸繊維は、最大延伸比にて強力39.8g/d、モジュラス1580g/d、破断までの仕事9.6GJ/m<sup>2</sup>であった。これに対し第2溶剤としてn-ヘキサンを用いて得られた結果は強力32.0g/d、モジュラス1140g/d、破断までの仕事8.4GJ/m<sup>2</sup>であった。

【0106】



## 【表3】

表 3

130℃で延伸したキセロゲル繊維の諸性質

供給速度：2.0 cm/分

実施例	第2溶剤	延伸比	強 力 g/d	モジュ ラス g/d	伸 び %	破 断 までの 仕 事
100	TCTFE	16.0	23.3	740	5.0	6.5
101	TCTFE	21.8	29.4	850	4.5	8.1
102	TCTFE	32.1	35.9	1240	4.5	9.1
103	TCTFE	40.2	37.4	1540	3.9	9.2
104	TCTFE	49.3	39.8	1580	4.0	9.6
105	n-hexane	24.3	28.4	1080	4.8	8.0
106	n-hexane	26.5	29.9	920	5.0	9.4
107	n-hexane	32.0	31.9	1130	4.5	8.7
108	n-hexane	33.7	32.0	1140	4.5	8.4

## 実施例110

実施例3-99の手順に従い、極限粘度12.8（デリカン中、135℃）分子量およそ $2.1 \times 10^6$ のアイソタクチックポリプロピレン12.8gの8重量%溶液をパラフィン油中200℃にて調製した。ゲル繊維を6.1メートル/分にて紡糸した。パラフィン油をTCTFEと溶剤置換し、ゲル繊維を室温で乾燥した。乾燥繊維を供給ロール速度2cm/分にて25/1に延伸した。延伸は160℃で1時間にわたり連続的に行なった。

【0107】繊維の諸性質は次の通りであった。

【0108】

デニール 105  
強 力 9.6 g/d  
モジュラス 164 g/d  
伸 び 11.5%  
破断までの仕事  $9.2 \times 10^5$  J/m' (9280 インチ・ポンド/立方インチ)

実施例111-486

実施例2に於けるように一連のキセロゲル繊維試料を調

製したが、熔融流れ速度を調節するためギアポンプを使用した。また下記の材料及び方法のパラメーターを種々変更した。

【0109】

- a ポリエチレンIV（分子量）
- b 重合物ゲル濃度
- c ダイの出口径
- d ダイ夾角（円錐状オリフィス）
- e 紡糸温度
- 40 f 熔融流れ速度
- g 急冷距離
- h ゲル繊維巻取速度
- i キセロゲル繊維デニール

調製された各キセロゲル繊維試料を、窒素シールした長さ1.5メートルの熱管内で延伸し、繊維入口を100℃に、繊維出口を140℃に維持した。熱管への繊維供給速度は4cm/分であった。（これらの条件下では実際の繊維温度は入口から15cm離れた場所での管温の1℃以内であった。）延伸比を系統的に増大させて各試料を連続延伸した。これらの実験の独立変数を以下に要

約する。

重合物極限粘度 (dl/g)

- 11.5-実施例172-189, 237-241, 251-300, 339-371  
 15.5-実施例111-126, 138-140, 167-171, 204-236, 242-243, 372-449, 457-459  
 17.7-実施例127-137, 141-166, 190-203, 244-250, 301-338  
 20.9-実施例450-456, 467-486

ゲル濃度

- 5%-実施例127-137, 141-149, 167-171, 190-203, 244-260, 274-276, 291-306, 339-371  
 6%-実施例111-126, 138-140, 204-236, 242-243, 372-418, 431-486  
 7%-実施例150-166, 172-189, 237-241, 261-273, 277-290, 307-338

ダイ径

インチ      ミリメートル

- 0.04      1      実施例167-171, 237-241, 244-260, 274-276, 282-290, 301-306, 317-338, 366-371, 及び460-466  
 0.08      2      実施例111-166, 172-236, 242, 243, 261-273, 277-281, 291-300, 307-316, 339-365, 372-459, 及び467-486

ダイ角(度)

- 0°-実施例127-137, 141-149, 261-281, 307-316, 339-365, 419-430  
 7.5°-実施例111-126, 138-140, 167-171, 204-243, 251-260, 301-306, 317-338, 372-418, 431-486  
 15°-実施例150-166, 172-203, 244-250, 282-300, 366-371

紡糸温度

- 180°C-実施例172-203, 237-241, 301-322, 339-371  
 200°C-実施例111-126, 138-140, 167-171, 204-236, 242-243, 372-486  
 220°C-実施例127-137, 141-166, 244-300, 232-338

溶液流速 (cm<sup>3</sup>/分)

- 2.92±0.02-実施例116-122, 135-145, 150-152, 162-166, 172-173, 196-201, 214-222, 237-240, 242-245, 251-255, 260-265, 277-284, 288-293, 301, 304-306, 310-312, 318-320, 347-360, 368-370, 372, 395-397, 401-407, 412-414, 419

- 424, 450-459, 467-481
4.  $37 \pm 0.02$  - 実施例204-208, 230-236, 377-379, 408-411
5.  $85 \pm 0.05$  - 実施例111-115, 123-134, 146-149, 153-161, 167-171, 180-195, 202-203, 209-213, 223-229, 238-239, 241, 256-259, 266-276, 285-287, 294-300, 302-303, 307-309, 315-317, 321-326, 335-338, 361-367, 371, 373-376, 392-394, 398-400, 415-418, 431-433, 482-486
6. 07 - 実施例339-346 \*  $11.71 \pm 0.03$  - 実施例434-437, 445
8. 76 - 実施例380-391 - 449
8. 88 - 実施例246-250 \* 17.29 - 実施例438-440

## 急 冷 距 離

インチ	ミリメートル	実施例
5. 5	140	116-126
6. 0	152	127-137, 158-166, 172-173, 183-198, 222-229, 240-243, 248-259, 282-286, 293-296, 301, 302, 323-330, 366-368, 398-407, 419-430
6. 5	165	268-273, 277-281
7. 7	196	167-171
13. 0	330	450-453
14. 5	368	377-391
15. 0	381	230-236, 408-411, 431-449, 454-456, 467-486
22. 5	572	307-312, 339-349
23. 6	600	111-115, 138-140
24. 0	610	141-157, 174-182, 199-203, 209-221, 244-245, 287-292, 297-300, 303-306, 319-322, 331-338, 372, 392-394, 412-418, 460-466

以上の各種条件全ての下で、巻取り速度は90から1621cm/分、キセロゲル繊維デニールは98から1613に、延伸比は5から174に、強力は9から46g/デニールに、引張りモジュラスは218から1700g/デニールに、伸びは2.5から29.4%に、破断までの仕事は1から27GJ/m<sup>2</sup>に変化した。

【0110】強力が少なくとも30g/デニール(2.5GPa)、モジュラスが少なくとも1000g/デニール(85GPa)の繊維を製造する各実施例の結果を第IV表に示す。

【0111】

【表4】

表 4

実施例	キセロゲル繊維 デニール	延 伸 繊 維 の 諸 性 質			
		延伸比	強 力 g/den	モジュラス g/den	伸 び %
113	1599.	50.	31.	1092.	4.0
114	1599.	57.	34.	1356.	3.6
115	1599.	72.	37.	1490.	3.5
119	1837.	63.	35.	1257.	4.2
122	1289.	37.	32.	988.	4.5
126	440.	41.	31.	1051.	4.5
128	1260.	28.	31.	816.	5.5
130	1260.	33.	33.	981.	4.5
131	1260.	43.	35.	1179.	4.0
132	1260.	40.	37.	1261.	4.5
133	1260.	39.	30.	983.	4.0
134	1260.	53.	36.	1313.	4.0

37  
破断までの仕事  
(GJ/m<sup>2</sup>)

(20)

特開平5-106107

38

実施例	キセロゲル繊維 デニール	延伸比	強 力 g/den	モジュラス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m <sup>2</sup> )
135	282.	26.	29.	1062.	3.5	10.
136	282.	26.	30.	1034.	3.5	1.
137	282.	37.	30.	1261.	3.5	10.
140	168.	23.	26.	1041.	3.5	9.
145	568.	40.	30.	1157.	4.0	12.
146	231.	21.	32.	763.	4.0	14.
147	231.	23.	36.	1175.	4.2	16.
148	231.	22.	33.	1131.	4.0	15.
149	231.	19.	31.	1090.	4.0	13.
151	273.	31.	28.	1117.	3.5	10.
157	1444.	64.	29.	1182.	3.0	10.
160	408.	35.	30.	1124.	4.0	12.
164	1385.	36.	32.	1210.	4.0	12.
166	1385.	39.	33.	1168.	4.0	12.
168	344.	26.	30.	721.	5.0	13.

実施例	キセロゲル繊維 デニール	延伸比	強 力 g/den	モジュラス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m <sup>3</sup> )
169	344.	40.	32.	1188.	4.0	12.
170	344.	26.	30.	1060.	4.0	9.
171	344.	29.	31.	1172.	4.0	11.
179	1017.	68.	29.	1179.	4.0	11.
182	352.	65.	33.	1146.	3.7	13.
189	1958.	44.	27.	1050.	3.5	10.
195	885.	59.	31.	1150.	4.0	11.
201	496.	33.	29.	1082.	4.0	11.
206	846.	37.	31.	955.	4.5	12.
208	846.	63.	35.	1259.	3.5	13.
212	368.	55.	39.	1428.	4.5	17.
213	368.	49.	35.	1311.	4.0	14.
220	1200.	81.	34.	1069.	4.0	13.
221	1200.	60.	30.	1001.	4.0	11.
227	1607.	42.	30.	1050.	4.0	12.

実施例	キセロゲル繊維 デニール	延伸比	強 力 g/den	モジュラス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m <sup>2</sup> )
228	1607.	47.	30.	1114.	3.5	10.
229	1607.	53.	35.	1216.	4.0	13.
233	1060.	34.	30.	914.	4.5	12.
235	1060.	50.	37.	1279.	4.1	14.
236	1060.	74.	45.	1541.	4.0	19.
245	183.	23.	26.	1014.	4.0	11.
247	247.	16.	30.	1005.	4.5	14.
248	247.	10.	30.	1100.	4.0	11.
249	247.	11.	31.	1132.	4.0	12.
250	247.	19.	37.	1465.	3.8	15.
251	165.	34.	31.	1032.	4.5	13.
252	165.	33.	31.	998.	4.5	13.
254	165.	41.	31.	1116.	4.0	11.
255	165.	40.	29.	1115.	4.0	10.
272	1200.	41.	24.	1122.	3.0	8.

実施例	キセロゲル繊維 デニール	延伸比	強 力 g/den	モジュラス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m <sup>2</sup> )
273	1200.	64.	27.	1261.	2.5	7.
274	154.	27.	30.	854.	4.5	13.
275	154	44.	32.	1063.	4.5	12.
276	154	38.	30.	1054.	4.0	10.
280	291.	39.	30.	978.	4.0	12.
281	291.	43.	29.	1072.	4.0	11.
284	254.	30.	32.	1099.	4.5	14.
308	985.	27.	30.	900.	4.3	12.
309	985.	34.	35.	1210.	3.8	12.
311	306.	30.	31.	990.	4.4	14.
312	306.	30.	32.	1045	4.0	15.
314	1234.	45.	37.	1320.	4.0	12.
315	344.	25.	30.	970.	4.0	11.
317	254.	29.	32.	1270.	3.5	11.
320	190.	29.	30.	1060.	4.0	12.



実施例	キセロゲル繊維 デニール	延伸比	強 力 g/den	モジュラス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m <sup>2</sup> )
322	307.	25.	29.	1030.	4.0	11.
323	340.	25.	34.	1293.	4.1	15.
324	340.	23.	33.	996.	4.4	14.
325	340.	30.	37.	1241.	4.1	15.
326	340.	35.	39.	1480.	3.7	14.
327	373.	24.	30.	920.	4.5	14.
328	373.	27.	34.	1080.	4.5	16.
329	373.	30.	36.	1349.	4.0	14.
330	373.	35.	37.	1377.	3.9	14.
332	218.	34.	35.	1320.	3.9	14.
333	218.	30.	37.	1364.	4.0	16.
334	218.	30.	31.	1172.	3.9	12.
335	326.	26.	37.	1260.	4.5	16.
336	326.	30.	39.	1387.	4.2	16.
337	326.	42.	42.	1454.	4.0	18.

実施例	キセロゲル繊維 デニール	延伸比	強 力 g/den	モジュラス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m <sup>2</sup> )
338	326.	42.	37.	1440.	3.9	15.
339	349.	55.	29.	1330.	3.3	9.
345	349.	31.	29.	1007.	4.5	14.
346	349.	51.	34.	1165.	4.3	14.
357	772.	45.	31.	990.	4.4	16.
358	772.	51.	27.	1356.	3.0	11.
359	772.	58.	32.	1240.	3.7	12.
360	772.	59.	33.	1223.	3.8	13.
364	293.	47.	38.	1407.	4.5	17.
375	1613.	50.	30.	960.	4.1	11.
379	791.	46.	32.	1110.	3.9	12.
382	1056.	68.	34.	1280.	3.7	12.
383	921.	51.	31.	1090.	4.0	14.
386	1057.	89.	34.	1250.	3.8	13.
387	984.	59.	33.	1010.	4.3	14.

実施例	キセロゲル繊維 デニール	延伸比	強 力 g/den	モジュラス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m <sup>2</sup> )
394	230.	29.	31.	982.	4.3	13.
400	427.	32.	30.	970.	4.1	12.
405	1585.	39.	33.	1124.	3.6	24.
407	1585.	174.	32.	1040.	4.0	13.
418	1370.	51.	33.	1160.	3.7	11.
419	344.	23.	30.	1170.	3.8	11.
421	1193.	30.	31.	880.	4.6	14.
422	1193.	39.	35.	1220.	3.9	13.
423	1193.	51.	34.	1310.	3.4	11.
424	1193.	50.	36.	1390.	3.6	13.
426	1315.	32.	30.	860.	4.4	12.
427	1315.	42.	33.	1160.	3.9	13.
428	1315.	46.	34.	1170.	3.8	13.
429	395.	19.	35.	840.	4.5	12.
430	395.	25.	31.	1100.	3.9	13.

51

52

実施例	キセロゲル繊維 デニール	延伸比	強 力 g/den	モジュラス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m <sup>2</sup> )
435	1455.	36.	31.	920.	4.3	12.
436	1455.	43.	31.	1120.	3.6	11.
437	1455.	51.	33.	1060.	3.3	11.
440	1316.	37.	32.	1130.	4.0	13.
441	553.	31.	32.	990.	4.7	14.
442	453.	49.	39.	1320.	4.4	18.
443	453.	34.	33.	1060.	4.4	13.
444	453.	55.	36.	1410.	3.6	14.
446	402.	28.	30.	1107.	4.0	11.
447	402.	22.	30.	870.	5.0	14.
448	402.	34.	36.	1175.	4.3	8.
449	402.	38.	37.	1256.	4.3	15.
451	461.	33.	33.	1070.	4.4	14.
452	461.	38.	35.	1130.	4.1	13.
453	461.	40.	35.	1220.	3.7	12.

実施例	キセロゲル繊維 デニール	延伸比	強 力 g/den	モジュラス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m <sup>2</sup> )
454	64.	14.	34.	1080.	4.7	13.
455	64.	17.	35.	1263.	3.4	11.
456	64.	26.	40.	1453.	3.8	12.
460	268.	32.	35.	1220.	4.3	15.
462	268.	29.	34.	1100.	4.2	14.
463	268.	32.	34.	1110.	4.1	16.
464	268.	43.	40.	1390.	3.9	15.
465	420.	53.	41.	1550.	3.7	16.
466	420.	27.	31.	1010.	4.0	12.
467	371.	24.	31.	960.	4.4	13.
468	371.	63.	45.	1560.	3.9	17.
470	1254.	40.	35.	1100.	4.1	13.
471	1254.	43.	37.	1190.	4.0	14.
472	1254.	45.	38.	1320.	4.0	14.
473	1254.	66.	39.	1600.	3.5	13.

実施例	キセロゲル繊維 デニール	延伸比	強 力 g/den	モジュラス g/den	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m <sup>2</sup> )
474	210.	44.	43.	1700.	3.5	15.
475	210.	21.	34.	1170.	4.0	12.
476	210.	27.	38.	1420.	3.6	14.
479	1227.	50.	34.	1180.	4.1	14.
480	1227.	48.	33.	1140.	4.1	13.
481	1227.	44.	35.	1230.	4.1	14.
483	1294.	29.	31.	1000.	4.3	13.
484	1294.	42.	36.	1350.	3.7	14.
485	340.	26.	32.	1160.	3.8	11.
486	340.	18.	27.	1020.	4.1	11.

繊維性質と方法及び材料のパラメーターとの関係を定めるため、第IV表に表記の実施例を含め、実施例111-486の全データを、多重線形回帰分析法により統計

分析した。繊維強力に関して得られた回帰方程式は以下の通りであった。

【0112】強力、

## 【式3】

$$\begin{aligned}
g/d = & 11.88 + 2.221 IV' + 1.147 C' + \\
& 1.948 TM' + 0.822 Q' - 1.167 L' \\
& - 2.438 DO' + 0.532 SR - 0.726 \\
& IV' DA' + 1.399 IV' TM' + 0.534 \\
& IV' L' + 0.046 IV' SR - 0.754 \\
& C' DA' - 0.391 C' Q' - 0.419 C' DO' \\
& - 1.327 D' TM' + 0.366 D' L' - \\
& 0.577 DA' TM' - 0.790 DA' Q' - \\
& 0.034 DA' SR - 0.049 TM' SR + \\
& 0.809 Q' L' - 0.313 Q' DO' - 0.344 \\
& (IV')^2 + 0.115 (L')^2 + 0.564 \\
& (DO')^2 - 0.00237 (SR^2)
\end{aligned}$$

但し、 $IV' = (\text{重合物 } IV, dL/g - 14.4) / 3.1$

$C' = \text{ゲル濃度}\% - 6$

$TM' = (\text{紡糸温度 } ^\circ\text{C} - 200) / 20$

$Q' = (\text{紡糸流速 } \text{cc}/\text{分} - 4.38) / 1.46$

$L' = (\text{急冷距離 インチ} - 15) / 9$

$DO' = 1.44271 \log (\text{キセロゲル繊維デニール} / 500)$

$SR = \text{延伸比} (\text{キセロゲル繊維デニール} / \text{延伸繊維デニール})$

$DA' = (\text{ダイ角度}^\circ - 7.5) / 7.5$

\*  $D' = (\text{ダイ出口径 インチ} - 0.06) / 0.02$

該回帰分析の統計量は以下の通りである。

【0113】

F比(26.346) = 69

\* 有意水準 = 99.9 + %

標準誤差見積 = 2.6 グラム/デニール

強力を  $lg/d$  増大させるために要する因子の変化の大きさを考慮すると実験空間の中心部付近に於けるこれらの諸効果は要約できるが、結果は以下の通りである。

【0114】

因子	強力を $lg/d$ 増大させるために要する因子変化
IV	+1
濃度	+1
紡糸温度	+10
紡糸速度	± (サドル)
ダイ径	-0.010
ダイ角度	-2
急冷距離	-4
キセロゲル繊維デニール	-25
延伸比	+2/1

重合物 IV の増大、ゲル濃度の増大、紡糸温度の上昇、ダイ径の減少、急冷距離の減少、キセロゲル繊維径の減少、延伸比の増大及び 0° ダイ角度（真直な毛細管）により繊維の強力は増大した。

【0115】本発明の方法は、所望の繊維性質を獲得するための実質的な調節を可能とすること及び調節可能性及び柔軟性が先行技術のそれよりも優れていることが理

解されるであろう。

【0116】これらの実験に於て、繊維モジュラスに対する方法パラメーターの効果は、これら変数の強力に対する効果に一般に平行する。繊維モジュラスと強力との相関関係は以下の通りであった。

【0117】

モジュラス  $g/d = 4.2 (\text{強力 } g/d) - 258$

モジュラスと強力との相関の有意性は99.99%であった。モジュラスの標準誤差見積りは107 g/dであった。

【0118】これらの実施例の繊維のうち、多数のものが先行技術の方法で得られたものより高い強力及び／又＊

実施例	キセロゲル繊維	
	密度 kg/m <sup>3</sup>	気孔率 %
115	934	2.7
122	958	0.2
126	958	0.2
182	906	5.6

これら試料の気孔率は、前記の先行技術方法でのそれらと比較して実質的に低かった。

【0121】実施例487-583

以下のマルチフィラメントの紡糸及び延伸に関する実施例では、実施例2に記載のように重合溶液を調製した。ギアポンプを用いて溶液の流速を調節しながら、該溶液を16孔紡糸ダイに通して紡糸した。紡糸ダイの孔は長さ対径の比が25/1の真直な毛細管であった。各毛細管の前部には夾角60°の円錐状入口部を設けた。

【0122】マルチフィラメント溶液ヤーンを、紡糸ダイのすぐ下に位置する水浴に通すことにより、急冷してゲル状態にした。ゲルヤーンを孔あきダイチューブ上に巻取った。

【0123】実施例485-495

マルチフィラメントヤーンの一段「乾燥延伸」  
ゲルヤーンの巻取りチューブを大型ソックスレー装置内でTCTFEで抽出し、ゲルの液体成分であるパラフィン本溶媒と置き換えた。ゲル繊維をチューブから巻戻し、室温でTCTFE溶剤を蒸発させた。

【0124】乾燥キセロゲルヤーンを低速供給ゴデット及び遊びロールで、窒素シールした熱管を経て、高速駆

＊は高いモジュラスを示したことは指摘されねばならない。

【0119】密度及び気孔率を、数種のキセロゲル及び延伸繊維につき測定した。

【0120】

実施例	延伸繊維	
	密度 kg/m <sup>3</sup>	気孔率 %
115	934	2.7
122	958	0.2
126	958	0.2
182	906	5.6

動の第2ゴデット及び遊びロール上に通して延伸した。延伸糸を巻取機に集めた。

【0125】ヤーンが供給ゴデットを出て熱管に入る前に間にヤーンは一部延伸(約2/1)されることが注目された。総括延伸比、すなわちゴデットの表面速度間の比を以下に記す。

【0126】実施例487-495では、16フィラメント紡糸ダイの各孔の径は1ミリメートル(0.040インチ)であり、紡糸温度220℃(熱管内での)延伸温度140℃、延伸中の供給ロール速度は4cm/分であった。実施例487-490での重合物IVは17.5であり、ゲル濃度は7重量%であった。実施例491-495での重合物IVは22.6であった。ゲル濃度は、実施例491では9重量%、実施例492-493では8重量%、実施例494及び495では6重量%であった。ダイ表面から急冷浴までの距離は、実施例487、488、499、及び495では7.52cm(3インチ)、実施例490-493では15.2cm(6インチ)であった。その他の紡糸条件及び最終ヤーンの諸性質は次の通りであった。

【0127】



【表5】

実施例	紡糸速度 cc/分-フィラメント	ヤーンの諸性質			強 力 g/d	モジュラス g/d	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m <sup>2</sup> )
		ゲル繊維巻取 速度, cc/分	延伸比	デニール				
487	1.67	1176	35	41	36	1570	3.3	13
488	2.86	491	25	136	27	1098	3.7	10
489	2.02	337	25	132	29	1062	3.6	10
490	2.02	337	30	126	31	1275	3.5	11
491	1.98	162	25	151	33	1604	3.0	11
492	1.94	225	25	227	29	1231	3.3	11
493	1.94	225	30	143	34	1406	3.3	12
494	1.99	303	30	129	34	1319	3.4	12
495	1.99	303	35	112	35	1499	3.2	13

実施例496-501

マルチフィラメントヤーンの一段「湿式延伸」  
 いまだパラフィン油を含有する巻取りゲルヤーンを、低速供給ゴデット及び遊びロールで、窒素シールした熱管を経て高速駆動の第2ゴデット及び遊びロール上に通して延伸した。ヤーンが供給ゴデットを出て熱管に入る前の中でヤーンが一部延伸される(約2/1)ことが注目された。総括延伸比、すなわちゴデットの表面速度間の比を以下に記す。延伸ではパラフィン油が実質的に蒸発することはなかった。(パラフィン油の蒸気圧は149℃で0.001気圧である。)しかしながら、ゲルヤーン

40 ンのパラフィン油含量の半分が延伸中に浸出した。該延伸ゲルヤーンをソックスレー装置内でTC TFEにて抽出し、続いて巻戻して室温で乾燥した。

【0128】実施例496-501の各々に於て、紡糸温度は220℃、ゲル濃度は6重量%、紡糸ダイから水急冷浴までの距離は7.6cm(3インチ)であった。

【0129】実施例496及び499-501での紡糸ダイの各孔の径は0.1cm(0.040インチ)であった。実施例497及び498に於ける孔径は0.075cm(0.030インチ)であった。実施例496及び494-501に於ける重合物IVは17.5℃であ

50

った。実施例497及び498での重合物IVは22.6であった。その他の紡糸条件及び最終ヤーンの諸性質\*

\*は以下の通りであった。

[0130]

【表6】

表 6

ゲル 織 維

実施例	紡糸速度 cc/分—フィラメント	巻取速度 cm/分	延伸温度	延伸比	デニール	強 力 g/d	モジュラス g/d	伸 び %	破断までの仕事 (GJ/m <sup>2</sup> )
496	2.02	313	140	22	206	25	1022	3.7	9
497	1.00	310	140	12.5	136	28	1041	3.6	9
498	1.00	310	140	15	94	32	1389	2.8	9
499	2.02	313	120	20	215	30	1108	4.5	14
500	2.02	313	120	22.5	192	30	1163	4.2	13
501	2.02	313	120	20	203	27	1008	4.2	11

実施例502-533

以下の実施例では、同一初期バッチのヤーンを方式の異なる2段法で延伸したときの比較を行なう。延伸は全て窒素シールした熱管内で行なった。

【0131】実施例502

ゲルヤーンの調製

実施例2に於けるような22.6IVポリエチレンの6重量%溶液からゲルヤーンを調製した。16孔×0.075cm(0.030インチ)のダイを用いて該ヤーンを紡糸した。紡糸温度は220℃、紡糸速度は1cm<sup>3</sup>/分—フィラメントであった。ダイ面から急冷浴までの

距離は7.6cm(3インチ)であった。巻取速度は3

0.8 cm/分であった。16フィラメントゲルヤーンを9ロール調製した。

【0132】

「湿-湿」式（“WET-WET”）延伸

本方式ではパラフィン油含有ゲルヤーンを2回延伸した。第1段では前記実施例502に記載の16フィラメントゲルヤーンを3ロール組合せて一緒に延伸し、48フィラメントの延伸ゲルヤーンを調製した。第1段延伸\*

\*条件は延伸温度120℃、供給速度35 cm/分、延伸比12/1であった。この点で第1段延伸ゲルヤーンの小試料をTCTFEで抽出・乾燥し、引張り性質を試験した。結果を実施例503として以下に示す。

【0133】第1段延伸ゲルヤーンの残りを1 m/分の供給速度で再延伸した。その他の第2段延伸条件及び延伸ヤーンの物理的性質を以下に記す。

【0134】

【表7, 8】

表 7

実施例	第2段 延伸温 度 ℃	第2段 延伸比	デニール	強 力 g/d
503	---	---	504	22
504	130	1.5	320	28
505	130	1.75	284	29
506	130	2.0	242	33
507	140	1.5	303	31
508	140	1.75	285	32
509	140	2.25	222	31
510	145	1.75	285	31
511	145	2.0	226	32
512	145	2.25	205	31
513	150	1.5	310	28
514	150	1.7	282	28
515	150	2.0	225	33
516	150	2.25	212	31

【表9, 10】

表 9

実施例	モジュラス g/d	伸 び %	破断まで の仕事 G J/m <sup>2</sup>	融 点* ℃
503	614	5.5	12	147
504	1259	2.9	8	----
505	1396	2.6	8	150, 157
506	1423	2.8	9	----
507	1280	3.1	9	----
508	367	3.0	9	149, 155
509	1577	2.6	8	----
510	1357	3.0	9	----
511	1615	2.7	8	----
512	1583	2.5	8	151, 156
513	1046	3.0	9	----
514	1254	2.9	8	----
515	1436	2.9	9	----
516	1621	2.6	8	152, 160

\*未延伸キセロゲル繊維は138℃で融解した。

【0135】実施例515の繊維の密度の測定結果は980kg/m<sup>3</sup>であった。従って繊維の密度は圧縮成形ブラックの密度より高く、気孔率は実質的にゼロであった。

実施例517-522

「湿-乾」式（“WET-DRY”）延伸

本方式ではゲルヤーン一度延伸して次にTCTFEで抽出し、乾燥後再度延伸した。

【0136】第1段では、実施例502に記載の16フ

ィラメントゲルヤーンを3ロール組合せて一緒に延伸し、48フィラメントの延伸ゲルヤーンを調製した。第1段の延伸条件は延伸温度120℃、供給速度35cm/分、延伸比12/1であった。

【0137】第1段延伸ゲルヤーンをソックスレー装置内でTCTFEにて抽出し、巻戻して室温で空気乾燥し、次に乾燥状態で供給速度1m/分にて第2段の延伸を施した。その他の第2段延伸条件及び延伸ヤーンの物理的諸性質を以下に示す。

【0138】

【表11】

表 11

実施例	第2段 延伸温度℃	第2段 延伸比	デニール	強 力 g/d	モジュラス g/d	伸 び %	破断までの仕事 GJ/m <sup>2</sup>	融 点 ℃
517	130	1.25	390	22	1193	3.0	7	---
518	130	1.5	332	26	1279	2.9	7	150, 157
519	140	1.5	328	26	1291	3.0	8	---
520	140	1.75	303	27	1239	2.7	8	150, 159
521	150	1.75	292	31	1427	3.0	9	---
522	150	2.0	246	31	1632	2.6	8	152, 158

実施例523-533

「乾-乾」式（“DRY-DRY”）延伸

本方式では実施例502に記載のゲルヤーンをTCTFEで抽出して乾燥し、次に第2段で延伸した。第1段では、16フィラメントヤーンを3ロール組合せて一語に延伸し、48フィラメントの延伸キセロゲルヤーンを調製した。第1段延伸条件は延伸温度120℃、供給速度

40 35cm/分、延伸比10/1であった。第1段延伸キセロゲルヤーンの諸性質を以下の実施例523に記す。第2段延伸での供給速度は1m/分であった。その他の第2段延伸条件及び延伸ヤーンの物理的諸性質を以下に記す。

【0139】

【表12】

表 12

実施例	延伸温度 ℃	延伸比	デニール	強力 g/d	モジュラス g/d	伸び %	破断までの仕事 GJ/m <sup>2</sup>	融点 ℃
523	—	—	892	21	564	4.3	9	146, 153
524	130	1.5	387	24	915	3.1	7	—
525	130	1.75	325	23	1048	2.3	6	150, 158
526	140	1.5	306	28	1158	2.9	8	—
527	140	1.75	311	28	1129	2.9	8	—
528	140	2.0	286	24	1217	2.3	6	150, 157
529	150	1.5	366	26	917	3.3	8	—
530	150	1.75	300	28	1170	3.0	8	—
531	150	2.0	273	31	1338	3.8	8	—
532	150	2.25	200	32	1410	2.2	8	—
533	150	2.5	216	33	1514	2.5	8	152, 156

実施例529の繊維の密度を測定すると940kg/m<sup>3</sup>であった。繊維の気孔率は従って2%であった。

【0140】実施例534-542  
マルチフィラメントヤーンの多段延伸

以下の実施例では、2種の昇温下延伸と第1段を室温で行なう3段延伸の比較を行なう。これらの実施例では同一初期バッチの重合物溶液を使用した。

【0141】実施例534  
未延伸ゲルヤーンの調製

実施例2に記載のように、1V22、8のポリエチレンヤーンの6重量%溶液を調製した。16フィラメントの

ヤーンを紡糸し、実施例502と同様に巻取った。

【0142】実施例535

室温延伸によるゲルヤーンの調製

実施例534に記載のように調製した未延伸ゲルヤーンを、紡糸巻取り速度に設定した第1ゴデットから表面速度616cm/分にて作動する第2ゴデットへ連続的に導いた。実施例540-542のみは紡糸時のゲル繊維を紡糸工程とインーラインにて室温で2/1に延伸した。1回延伸ゲル繊維をチューブ上に巻取った。

【0143】実施例536-542

実施例534及び535にて調製した16フィラメント

のゲルヤーンを昇温下で2度延伸した。斯る諸操作の第1段では、窒素シールした熱管にゲルヤーンを35cm/分にて供給し、120℃に維持した。第2段の昇温下延伸ではゲルヤーンを1m/分で供給し、150℃にて\*

\*延伸した。その他の延伸条件及びヤーンの諸性質は以下に示す通りである。  
【0144】

【表13】

表 13

実施例	室 温	120℃	150℃	全 延 伸 比		強 力 g/デニール	モジュラス g/デニール	伸 び %	破断までの仕事 GJ/m <sup>2</sup>
	延伸比	延伸比	延伸比	延伸比	デニール				
536	—	8.3	2.25	18.7	128	23	1510	2.6	6
537	—	8.3	2.5	20.8	116	30	1630	3.0	9
538	—	8.3	2.75	22.8	108	30	1750	2.7	8
539	—	8.3	3.0	24.9	107	31	1713	2.6	8
540	2	6.8	2.0	27.2	95	30	1742	2.5	7
541	2	6.8	2.25	30.6	84	34	1911	2.5	8
542	2	6.8	2.5	34	75	32	1891	2.2	7

実施例543-551

モジュラスが極度に大なるポリエチレンヤーン  
ポリエチレン繊維のモジュラスに関する最高実験値は、  
ビー、ジャー、バーハム (P. J. Barham) 及び

エー、ケラー (A. Keller)、J. Poly. Sci. Polymer Letters ed. 17, 591 (1979) によるものと思われる。140GPa (1587g/d) なる値が、動的方法 (dynam

ie method)により2.5Hz及び0.06%の変形にて測定されたが、この値はA. S. T. M. 法D2101「ヤーン及びトウから採取された単一人造繊維の引張り性質」又はA. S. T. M. 法D2256「単一ストランド法によるヤーンの破断荷重(強さ)と伸び」にてなされる類似の測定から期待される値より高いものであると思われる。後者の方法はここで報告するデータ採取のため使用された方法である。

【0145】以下の実施例は、1600g/dを超えるモジュラス、場合によっては2000g/dを超えるモジュラスの新規ポリエチレンヤーンの調製につき、説明

するものである。斯かるポリエチレンの繊維及びヤーンは今日迄未知のものであった。以下の実施例では、全てのヤーンは実施例2に記載のように調製された22.61Vポリエチレンの6重量%溶液から製造し、実施例502に記載のように紡糸した。ヤーンは全て2段で延伸した。第1段延伸の温度は120℃、第2段延伸の温度は150℃であった。16フィラメントヤーンの幾つかの末端は延伸中に組合さった。延伸条件及びヤーンの性質を以下に記す。

10 【0146】



【表14】

表 14

実施例	フィード-1		フィード-2		フィラメント 数	強 力 g/デニール	モジュラス g/デニール	伸び %	破断までの仕事 GJ/m <sup>2</sup>
	cm/分	延伸比1	cm/分	延伸比1					
湿 - 湿 式									
543	25	15	100	2.25	48	39	1843	2.9	-
544	35	12.5	100	2.5	64	31	1952	2.6	8
545	35	10.5	100	2.75	48	31	1789	2.4	9
546	100	6.4	200	2.85	48	27	1662	2.5	8
湿 - 乾 式									
547	25	15	100	2.0	48	36	2109	2.5	13
548	25	15	100	2.0	48	32	2305	2.5	9
549	25	15	100	2.0	48	30	2259	2.3	8
550	25	15	100	1.87	48	35	2030	2.7	11
551	25	15	100	1.87	16	35	1953	3.0	8

実施例548及び550のヤーンのDTA分析及び密度測定を行なった。以下に記す結果は、スミス及びレムストラがJ. Mat. Sci., 第15巻, 505 (1980) に報告した。145.5℃又はそれ以下の広幅の\*

\*単一ピークとは全く似つかぬ、2つのはっきり識別される融点ピークを示している。

【0147】

実施例	融 点	密 度	気孔率%
548	147, 155℃	977 kg/m <sup>3</sup>	0
550	149, 156℃	981 kg/m <sup>3</sup>	0

実施例552-558

50 極度にモジュラスが大なるポリプロピレンヤーン

これまでに報告されたポリプロピレン材料（繊維又はその他の形状）のモジュラスの最高値は、ティー、ウィリアムズ（T. Williams）、T. Mat. Sci., 6, 537（1971）によるものであると思われる。それらの値は固体状態の押出しビレットに関するもので、16.7 GPa（210 g/d）であった。以下の実施例は、220 g/dを超えるモジュラス、場合により250 g/dを超えるモジュラスを有するプロピレン連続繊維の調製につき説明するものである。

【0148】以下の実施例では、実施例2に記載のよう10に調製した18 IVプロピレンのパラフィン油中6重量\*

\*%溶液から、全ての繊維を製造した。実施例552-556では、出口径0.1 cm（0.040"）、角度7.5°の単孔円錐ダイで繊維を紡糸した。溶液温度は220℃であった。溶融物ポンプを用いて溶液流速を2.92 cm<sup>3</sup>/分に調節した。ダイ面から水急冷浴までの距離は7.6 cm（3インチ）であった。ゲル繊維を、供給ロール速度25 cm/分にて窒素シールドした1.5 mの熱管に供給して一段湿式延伸した。延伸繊維をTCTFE中で抽出し、空気乾燥した。その他の紡糸及び延伸条件並びに繊維の諸性質を以下に記す。

【0149】

表 15  
ゲル繊維延伸

実施例	巻取速度	温度 ℃	延伸比	ゲル デニール	強 力 g/d	モジュラス g/d	伸 び %	破断までの仕事 GJ/m <sup>2</sup>
552	432	139	10	33	13.0	298	15.8	21
553	432	138	10	34	13.0	259	18.3	25
554	317	140	5	45	11.2	262	19.9	20
555	317	140	10	51	11.0	220	19.6	22
556	317	150	10	61	8.8	220	29.8	29

【表15】

実施例556の繊維のDTA分析結果では、第1融点は170-171℃であり、更に高い融点は173℃、150

79℃及び185℃であった。この初期重合物の融点は166℃である。これらの繊維のモジュラスは、以前に

報告された最高値を実質的に超えるものである。

【0150】実施例557及び558では、16孔×1mm（0.040インチ）毛細管ダイにてヤーンを紡糸した。溶液温度は223℃、紡糸速度は2.5cm<sup>1</sup>/分・フィラメントであった。ダイ面から水急冷浴までの距離は7.6cm（3インチ）であり、巻取速度は43\*

【表16】

表 16

実施例	第1段		強 力		モジュラス		伸び	破断までの仕事 GJ/m <sup>2</sup>
	延伸比	デニール	g/d	g/d	g/d	g/d	%	
557	9.5	477	10	368	6.8	14		
558	9.0	405	10	376	5.7	13		

これらのヤーンのモジュラスは、以前に報告された最高値を実質的に超えるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の実施例3-9に従って調製したポリエチレン繊維の強力値を、実施例に示す方法にて計算した値に対してプロットしたグラフである。数字は多重点を示す。

【図2】図2は、本発明に従って調製したポリエチレン繊維の強力を、一定温度140℃での重合物濃度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

【図3】図3は、本発明に従って調製したポリエチレン※

\*0cm/分であった。ゲルヤーンに2段の「湿-湿」式延伸を施した。第1段延伸は140℃、供給速度35cm/分にて行ない、第2段延伸は189℃、供給速度100cm/分及び延伸比1.25/1にて行なった。その他の延伸条件並びに繊維の諸性質を以下に記す。

【0151】

※繊維の強力を、一定重合物濃度4%での延伸温度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

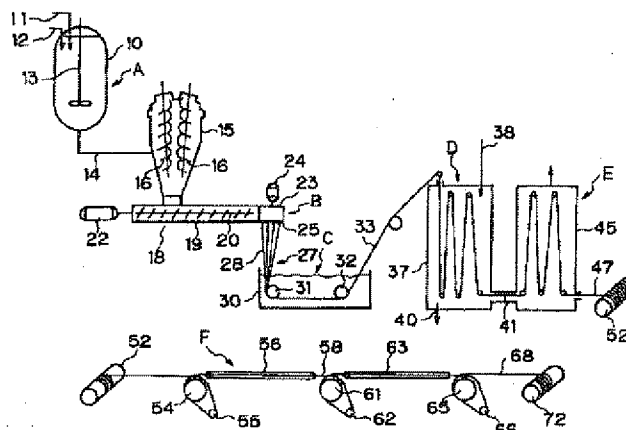
【図4】図4は、本発明に従って調製したポリエチレン繊維の強力を、引張りモジュラスに対してプロットしたグラフである。

【図5】図5は、本発明の第一方法態様の概要図である。

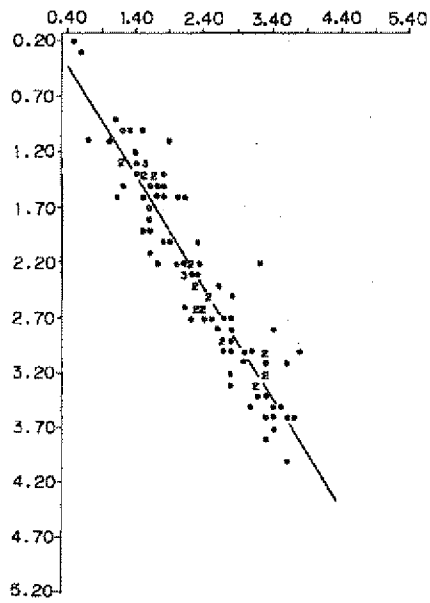
【図6】図6は、本発明の第二方法態様の概要図である。

【図7】図7は、本発明の第三方法態様の概要図である。

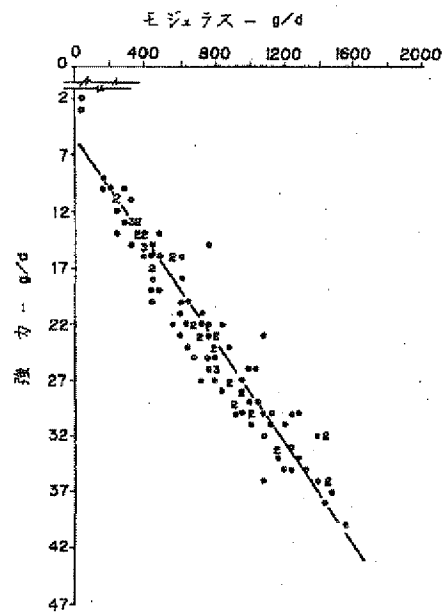
【図5】



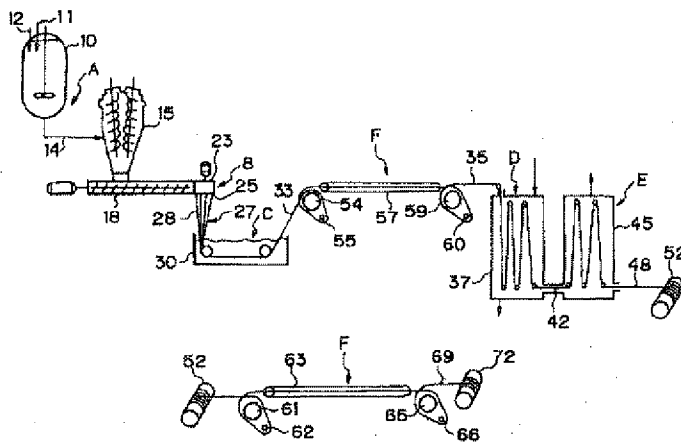
【図1】



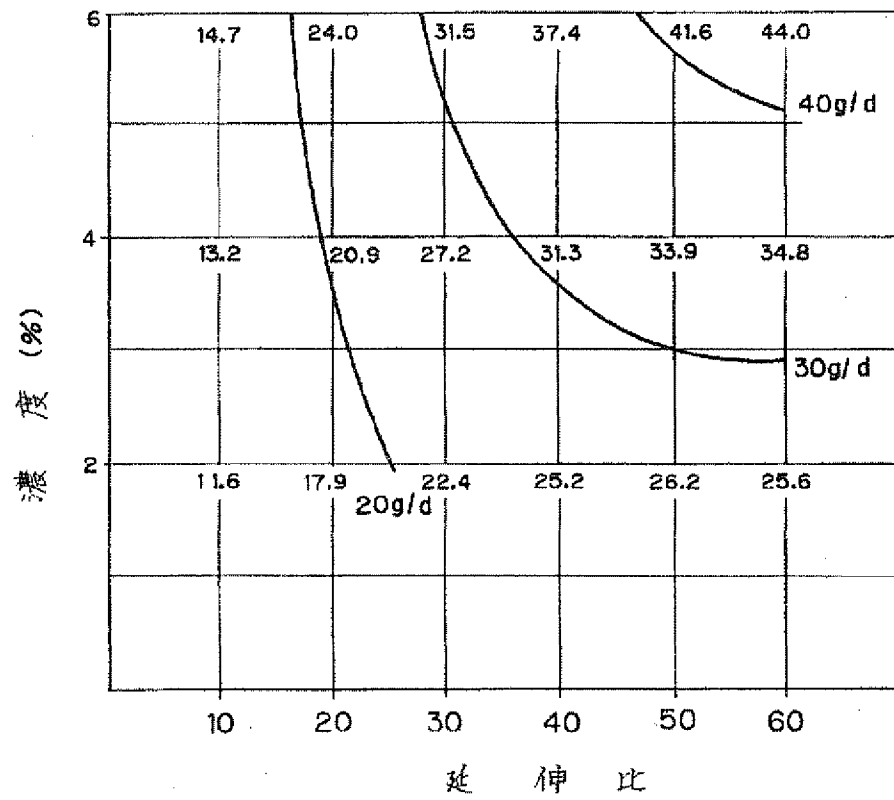
【図4】



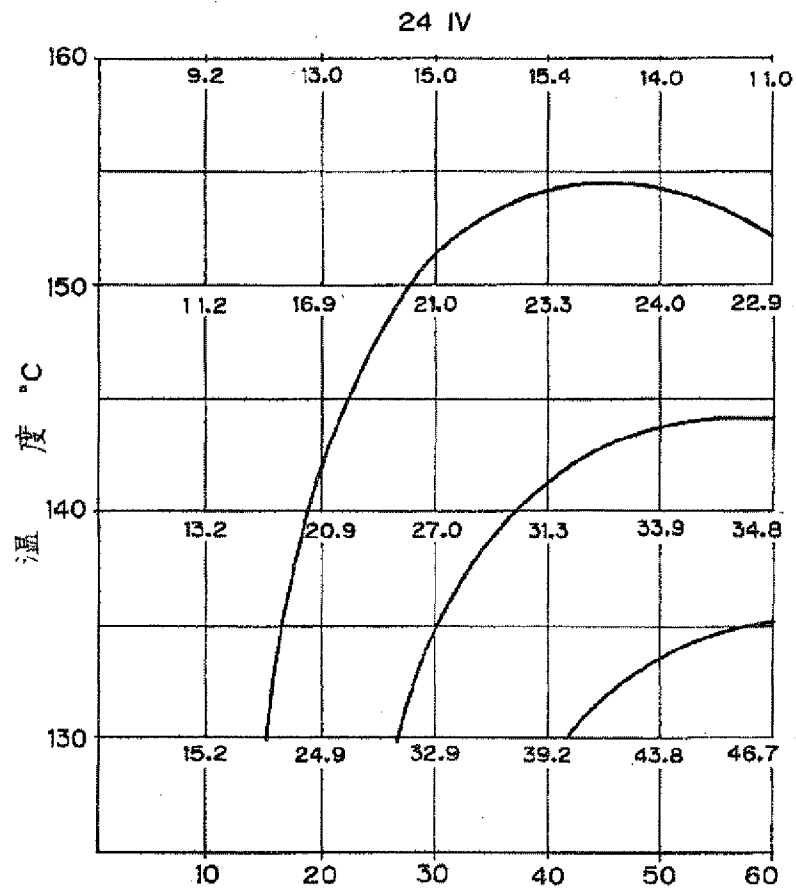
【図6】



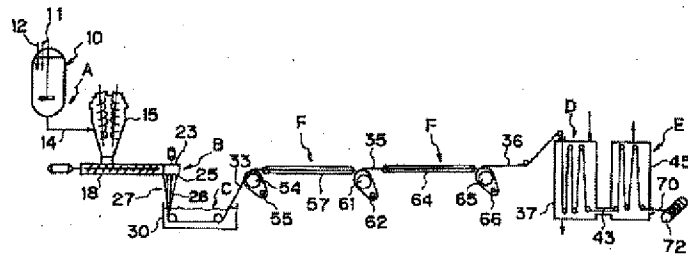
【図2】



【図3】



【図7】




---

フロントページの続き

(72)発明者 ダサン・シリル・ブレボーセツク  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07960,  
 モーリスタウン, ハーウィツチ・ロード  
 21